

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
SCIENCES
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES à HARLEM,

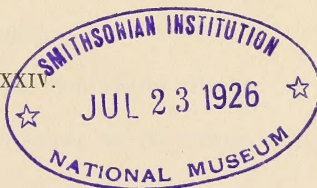
ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

TOME XXIV.



HARLEM.
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1891.

505,492
A67
t, 24
1891

TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société Hollandaise des Sciences pour l'année 1890.	
M. J. D. VAN DER WAALS, Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes	Page 1.
D. J. KORTEWEG, Sur les points de plissement	" 57.
F. J. VAN DEN BERG, Quelques formules pour le calcul des nombres de Bernoulli et des coefficients des tangentes.	" 99.
J.-C. COSTERUS, Pélories du viola tricolor.....	" 142.
J.-C. COSTERUS, Staminodie de la corolle dans l'Erica tetralix....	" 147.
N. W. P. RAUWENHOFF, La génération sexuée des gleichéniaées .	" 157.
H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Sur les relations entre le sulfate thorique anhydre et ses hydrates, et sur les phénomènes de ralentissement dans l'hydratation et la déshydratation de ce sel	" 233.
HUGO DE VRIES, Sur un spadice tubuleux du peperomia maculosa.	" 258.
HUGO DE VRIES, Sur la durée de la vie de quelques graines	" 271.
M. W. BEYERINCK, Cultures sur gélatine d'algues vertes uni- cellulaires.....	" 278.

D. J. KORTEWEG, La théorie générale des plis et la surface ψ de van der Waals dans le cas de symétrie.....	Page 295.
M. W. BEYERINCK, Sur l'aliment photogène et l'aliment plastique des bactéries lumineuses.....	" 369.

PROGRAMME

DE LA

Société hollandaise des sciences, à Harlem.

ANNÉE 1890.

La Société hollandaise a tenu, le 17 mai 1890, sa cent-trente-huitième assemblée générale.

Le Directeur-Président, Jhr. J. W. M. Schorer, dans son discours d'ouverture, rend hommage à la mémoire des membres que la Société a perdus depuis sa dernière réunion générale : MM. J. H. Fijnje van Salverda, C. H. D. Buys Ballot, G. C. Cobet, M. F. A. G. Campbell et G. F. Westerman, puis il souhaite la bienvenue à MM. H. Kamerling Onnes et H. W. Bakhuis Roozeboom, qui assistent pour la première fois à une séance de la Société.

Dans l'année écoulée, la Société a publié : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, Tome XXIII, livraisons 3, 4 et 5, et Tome XXIV, livraison 1^{ère}. Les livraisons 2 et 3 de ce dernier tome sont sous presse et paraîtront conjointement.

Le troisième Tome des *Oeuvres complètes* de CHRISTIAAN HUYGENS est imprimé en majeure partie. L'achèvement en a été retardé par le désir de comprendre dans le Supplément une correspondance, jusqu'ici inconnue, de Léopold de Médicis

et de Boulliau, correspondance découverte l'an dernier dans la Bibliothèque nationale de Paris et relative à l'invention des horloges à pendule. Au printemps de 1890, le Secrétaire de la Société s'est rendu à Paris pour continuer les recherches et collationner les copies déjà obtenues. Le retard qui en est résulté sera, on l'espère, amplement compensé par l'intérêt des nouveaux documents.

Entretemps, a été continuée la préparation du Tome quatrième, dont quelques feuilles sont déjà tirées.

Après avoir rappelé que, conformément à la décision prise par l'assemblée générale précédente, une Commission avait été chargée d'émettre un avis sur l'emploi à faire, dans l'intérêt des progrès de la Physique, d'une subvention accordée par les Directeurs, le Président donne la parole à M. Kamerlingh Onnes, pour la lecture du Rapport de la Commission.

Le Rapport conclut à composer et à publier, en prenant pour base la théorie de M. van der Waals, un recueil systématique de données expérimentales pouvant servir au contrôle et à l'extension de cette théorie, et indiquées par une Commission qui sera nommée à cet effet.

Cette proposition est adoptée à l'unanimité des voix.

MM. C. H. C. Grinwis, H. A. Lorenz et H. Kamerlingh Onnes font successivement leur rapport sur un Mémoire envoyé en réponse à la question de concours inscrite sous le n°. VI au Programme de 1890, et dont voici l'énoncé :

„On demande une étude, expérimentale ou théorique, étendant sous quelque rapport notre connaissance des phénomènes de l'électrodynamique et de l'induction.”

Conformément à l'avis unanime des juges, il est décidé de ne pas couronner ce Mémoire.

L'assemblée arrête finalement quelques nouveaux sujets

de prix et nomme membres nationaux de la Société :

MM. K. MARTIN, à Leiden.

J. H. VAN 'T HOFF, à Amsterdam.

M. J. DE GOEIJE, à Leiden, et

M. W. BEYERINCK, à Delft.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

Jusqu'au 1^{er} janvier 1891.

I. La Société demande des recherches sur la part prise par les bactéries à la décomposition et à la formation de combinaisons azotées dans différentes espèces de terre.

II. Etudier au microscope la manière dont différentes parties végétales peuvent s'unir l'une à l'autre, et en particulier les phénomènes qui accompagnent la guérison après les opérations de la greffe par scions, par œil et par approche.

III. Ecrire, pour une période dont la durée ne soit pas trop courte, une histoire des sciences mathématiques et physiques aux Pays-Bas septentrionaux, dans le genre de l'ouvrage de Quetelet : *Histoire des sciences mathématiques et physiques chez les Belges*.

IV. Donner un aperçu critique des opinions régnant au sujet de l'isomorphisme, et chercher à dissiper, par quelques recherches propres, l'incertitude qui résulte de la divergence des vues actuelles.

V. Le sable des dunes et celui des bouches fluviales de la côte ouest de la Néerlande contiennent probablement, outre les grains de quartz, des détritits d'autres minéraux peu altérables. Rechercher la nature de ces minéraux, et faire connaître, autant que possible, la différence entre le sable de rivière et le sable des dunes, à la fois sous les rapports minéralogique et physique.

VI. Faire une étude anatomique comparative des glandes sexuelles accessoires chez les mammifères.

VII. Déterminer pour un ou plusieurs sels, hydratés et anhydres, la chaleur dégagée lors de leur dissolution dans l'eau, en étendant ces déterminations jusqu'à la plus forte concentration possible et à différentes températures.

VIII. On demande des recherches quantitatives sur la décomposition de l'eau ou d'autres liquides par des décharges électriques disruptives, opérées à l'intérieur ou à la surface du liquide.

Jusqu'au 1^{er} janvier 1892.

I. Déterminer expérimentalement, pour une ou plusieurs matières, l'influence que la compression, dans la direction de la force électromotrice et perpendiculairement à cette direction, exerce sur le pouvoir inducteur spécifique.

II. Pour une nouvelle réduction des observations stellaires faites par La Caille au Cap de Bonne-Espérance et consignées dans son *Coelum stelliferum australe*, il est nécessaire de connaître avec précision la forme des micromètre réticulaires dont il s'est servi. Pour l'un d'eux, la forme a été déterminée par Fabritius, dans sa dissertation: *Untersuchungen uber La Caille's reticulus medius*, Helsingfors, 1873.

La Société demande: 1° la détermination, aussi exacte que possible, de la forme des autres micromètres réticulaires employés par La Caille; 2° la détermination, aussi exacte que possible, des positions que ceux-ci et le *reticulus medius* avaient pendant les soirées d'observation, en sorte qu'il soit facile de dresser des tables permettant de calculer d'une manière simple, au moyen des observations, les valeurs apparentes de l'ascension droite et de la déclinaison des corps célestes. A titre d'exemple, une pareille table devra être donnée pour chacun des micromètres en question.

On signale à l'attention des concurrents le travail publié par M. Powalski dans le *Report of the United States Coast Survey*, 1882, et celui de M. Gould, *Astronomical Journal*, Vol. IX.

III. Pour le calcul de l'influence que le volume des molé-

cules exerce sur la pression produite par un gaz, M. van der Waals a donné une formule dont l'exactitude est suffisante tant que la densité reste assez petite. Il importe de posséder aussi une semblable formule pour des états de densité plus grande. La Société voudrait donc voir calculer, dans une forme rigoureuse et pratiquement utilisable, la pression d'un système de molécules sphériques égales, parfaitement élastiques, incompressibles et lisses, ayant comparativement à leurs distances mutuelles une grandeur quelconque, n'agissant les unes sur les autres que lors du choc, et douées d'une force vive déterminée.

IV. Réunir et discuter, d'une manière aussi complète que possible, les résultats que l'expérience a fournis au sujet du rapport existant, chez les corps transparents, entre la densité et la composition chimique, d'une part, et l'indice de réfraction, d'autre part.

V. Etudier par la voie expérimentale, pour un métal autre que le fer, la modification que la magnétisation produit dans l'état de la lumière réfléchie.

VI. Décrire les méthodes employées pour obtenir et fixer de nouvelles variétés chez les plantes cultivées dans les champs et dans les jardins

VII. Faire des recherches exactes sur le rôle que les bactéries remplissent dans la filtration des eaux potables à travers une couche de sable.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir

lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, entre-temps, dans le travail couronné.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts, à moins que le travail présenté ne soit qu'une copie d'ouvrages imprimés, auquel cas le nom de l'auteur sera divulgué.

Tout Membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marquées de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins* ; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais, français, latin, anglais, italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au Secrétaire de la Société, le professeur J. BOSSCHA, à Harlem.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

THÉORIE MOLÉCULAIRE

D'UNE SUBSTANCE COMPOSÉE DE DEUX MATIÈRES
DIFFÉRENTES,

PAR

M. J. D. VAN DER WAALS.

Dans la séance du 23 février 1889 j'ai communiqué, à l'Académie des Sciences d'Amsterdam, une théorie moléculaire d'un mélange de deux corps et fait connaître quelques résultats auxquels elle m'avait conduit. Comme elle embrasse un champ très étendu et que mes recherches sur plusieurs points spéciaux ne sont pas encore terminées, il pourra s'écouler quelque temps avant que je sois en mesure de traiter ce sujet d'une manière complète. C'est pour satisfaire à la demande de la Rédaction des „Archives néerlandaises” que je vais tracer ici les principes de la théorie et en développer quelques conséquences.

Pour déterminer complètement l'état d'une substance unique la théorie moléculaire exige que l'on connaisse :

1°. la pression qu'une quantité donnée de la substance, à volume et température donnés, exerce contre les parois du vase qui la renferme, lorsque la substance se trouve en phase homogène ;

2°. les phases qui peuvent coexister, ainsi que les conditions qui déterminent l'état stable ou labile des phases ho-

mogènes, conditions qui se rattachent à celles de la coexistence des phases différentes.

La première de ces données s'obtient au moyen de considérations basées sur les propriétés des molécules, savoir leur mouvement, leurs dimensions et leur attraction. Les données nommées en second lieu se déduisent au contraire de considérations appartenant à la théorie mécanique de la chaleur. Il est vrai qu'on a réussi à déduire de la théorie cinétique la condition qui doit être remplie dans la coexistence des états liquides et gazeux d'un même corps, mais cette déduction ne présente pas le même caractère d'évidence et de généralité qui est propre à la démonstration thermodynamique.

La théorie moléculaire d'un mélange de deux substances exigera également la connaissance de la pression dans chaque phase homogène, à une température quelconque et pour toute proportion donnée des deux substances. Mais ici, plus encore que pour un corps simple, il sera nécessaire de pouvoir distinguer entre les phases stables et labiles et de déterminer quelles sont celles qui peuvent exister en même temps dans un même espace.

La première de ces relations se déduira de nouveau des propriétés moléculaires de mouvement, de dimensions et d'attraction. Dans cette dernière cependant, on aura cette fois à considérer non seulement l'attraction réciproque des molécules de la même substance, mais aussi celle de molécules de substances différentes. La seconde relation devra être empruntée de nouveau aux lois de la théorie mécanique de la chaleur.

§ 1. Relations entre p , V , T et x .

En admettant pour une substance unique la formule

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \dots \dots \dots (1) \quad ^1)$$

¹⁾ Dans une thèse défendue, en 1873, devant la faculté des Sciences de l'Université de Leide, M. van der Waals a montré que l'expression analy-

on peut conclure à une loi pareille pour un mélange binaire de composition invariable. Seulement, les constantes a et b , dont la première dépend de l'attraction, la seconde des dimensions des molécules, devront être remplacées par d'autres, a_x et b_x , variables selon les propriétés des substances et selon la proportion dans laquelle ces substances se trouvent mélangées.

—
tique de la courbe isotherme d'un gaz,

$$p v = R T,$$

doit être remplacée par la suivante:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R T,$$

lorsque l'on veut tenir compte de l'attraction réciproque des molécules ainsi que des dimensions des molécules.

Il a fait voir d'abord, que les considérations, par lesquelles Laplace a réduit l'effet de l'attraction moléculaire à une pression normale exercée sur la surface d'un liquide, s'appliquent également aux corps gazeux et que, par conséquent, à la pression extérieure il faut ajouter celle due aux attractions réciproques des molécules. Cette dernière, étant proportionnelle au carré de la densité, peut s'exprimer par $\frac{a}{v^2}$.

Quant à la dimension des molécules, elle a pour effet de diminuer le chemin moyen parcouru par les molécules dans l'intervalle de deux chocs consécutifs et d'accroître par conséquent le nombre des chocs survenant dans un temps donné. Cet effet équivaut à une diminution de volume, dont M. van der Waals tient compte en ajoutant à v le terme $-b$. La valeur de b est évaluée par l'auteur au quadruple du volume propre des molécules, tant que l'espace occupé par le gaz n'approche pas de la somme des volumes des molécules. A partir de certaine limite, b doit diminuer avec l'espace intermoléculaire. M. van der Waals considère la quantité b comme invariable avec la température.

L'auteur a montré que la formule, qu'il propose, rend compte des lois de dilatation et de compressibilité des gaz, observées par Regnault, et qu'elle est encore vérifiée par les expériences plus récentes d'Andrews et de MM. Cailletet et Amagat. Mais c'est surtout dans l'explication qu'elle fournit des propriétés que présentent les gaz dans leur passage à l'état liquide et de la continuité des deux états, que la loi de M. van der Waals a ouvert des vues nouvelles, tout en permettant de nouvelles vérifications concluantes. C'est ainsi que, après avoir remarqué que la température critique d'un gaz est celle à laquelle viennent coïncider les trois valeurs

Soient M_1 et M_2 deux nombres proportionnels aux poids des molécules des deux substances, et désignons par $M_1(1-x)$ et M_2x les quantités, en kilogrammes, de ces deux substances qui composent le mélange, ce qui revient à supposer que pour toute valeur de x le nombre de molécules qui constituent le mélange reste le même. On trouve

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{1,2}x(1-x) + a_2x^2.$$

Dans cette formule, a_1 est la constante de l'attraction moléculaire de la première substance, a_2 celle de la seconde, $a_{1,2}$ celle de l'attraction réciproque des deux substances. Les constantes a_1 et a_2 ont, chacune pour la substance à laquelle elle se rapporte, la même signification que la constante a de la formule (1) que j'ai proposée dans la théorie d'une matière simple.

Pour b_x on pourrait poser simplement:

$$b_x = b_1(1-x) + b_2x,$$

où b_1 et b_2 seraient les valeurs respectives de la constante b (form. 1) des deux substances. Cependant, la théorie conduit à une valeur plus compliquée de b_x et oblige à introduire, ici également, une nouvelle constante $b_{1,2}$ ¹⁾.

Si l'on accepte la valeur donnée par M. Lorentz, qui est plus simple que celle que j'avais trouvée moi-même, savoir:

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{1,2}x(1-x) + b_2x^2,$$

la formule (1) devient pour un mélange de deux corps:

que la formule fournit pour la variable v , M. van der Waals a calculé cette température pour l'acide carbonique, dont il avait pu évaluer les constantes a et b en se servant des données de Regnault. Il trouve 32°,5, chiffre peu différent de celui déterminé expérimentalement par Andrews, savoir 30°,9.

La thèse hollandaise de M. van der Waals a fait le sujet d'un article de Maxwell dans le journal *Nature* Tome X, p. 477. Une traduction allemande, revue et augmentée par l'auteur, a été procurée par les soins de M. le docteur Fr. Roth sous le titre »*Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*», Leipzig 1881. Une traduction anglaise est actuellement en voie de publication.

J. B.

¹⁾ Voir: H. A. Lorentz, *Wiedemann's Annalen* 1881, Bd. XII, p. 134.

$$\left\{ p + p_0 \frac{M_1^2 (V_{1.0})^2}{V^2} \left[a_1 (1-x)^2 + 2 a_{1.2} x (1-x) + a_2 x^2 \right] \right\} \\ \left\{ V - M_1 V_{1.0} \left(b_1 (1-x)^2 + 2 b_{1.2} x (1-x) + b_2 x^2 \right) \right\} \\ = [M_1 R_1 (1-x) + M_2 R_2 x] (1 + \alpha t).$$

Dans cette formule on a désigné par $V_{1.0}$ le volume d'un kilogramme de la première substance sous la pression p_0 et à la température de zéro centigrade. Si l'on pose $p_0 = 1$ et qu'on prenne pour l'unité de pression celle de l'atmosphère, si de plus on suppose le produit $M_1 V_{1.0}$ égal à l'unité de volume, et qu'on remplace les deux produits égaux $M_1 R_1$ et $M_2 R_2$ par αMR , on pourra écrire :

$$p = \frac{M R T}{V - [b_1 (1-x)^2 + 2 b_{1.2} x (1-x) + b_2 x^2] - \frac{a_1 (1-x)^2 + 2 a_{1.2} x (1-x) + a_2 x^2}{V^2}}.$$

§ 2. *Règles pour la coexistence de phases différentes.* Pour une substance unique la fonction $p = f(V, T)$ permet de reconnaître immédiatement si une phase déterminée est stable ou labile et si deux phases peuvent coexister. En effet, tant que $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ est négatif, la phase est stable, et réciproquement; d'autre part, la condition de la coexistence de deux phases est donnée par la règle connue qui fait connaître la manière dont la droite parallèle à l'axe des volumes doit couper l'isotherme, pour désigner la pression et les volumes sous lesquels les états liquide et gazeux peuvent se présenter simultanément. Mais ces règles ne peuvent pas être appliquées au cas d'un mélange. On pourrait ici résoudre la question d'une autre manière, en se servant du potentiel thermodynamique. En le désignant par μ , on a

$$d\mu = V dp - \eta dt,$$

où η est l'entropie. Lorsque la température est supposée constante, la relation entre μ et p se laisse représenter faci-

lement au moyen d'une construction graphique. La marche générale de la courbe, au moins pour des températures inférieures à la température critique, est indiquée dans la figure 1.

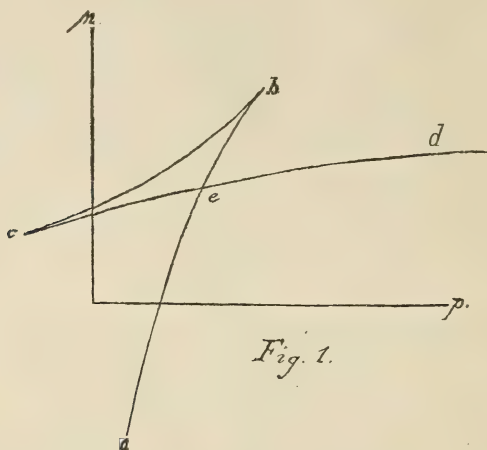


Fig. 1.

La branche ab représente les phases gazeuses. Elle se termine en un point de rebroussement b correspondant au point où l'isotherme montre un maximum de pression. A partir de ce point, la pression, sur l'isotherme, diminue jusqu'à une valeur minimum, et la phase correspondant à cette dernière, est indiquée sur la courbe $\mu = f(p)$ par le deuxième point de rebroussement c . Les points intermédiaires de b à c représentent les états labiles; pour ces points, $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ doit être positif, c'est-à-dire entre b et c la courbe est située au-dessus de la tangente. La partie cd représente les états liquides. Au point double e , deux valeurs égales de μ correspondent à une même valeur de p , ce point indique ainsi les phases coexistantes.

A mesure que la température s'élève, les points de rebroussement se rapprochent; à la température critique ils coïncident.

A cette température et aux températures supérieures, la courbe a une courbure continue.

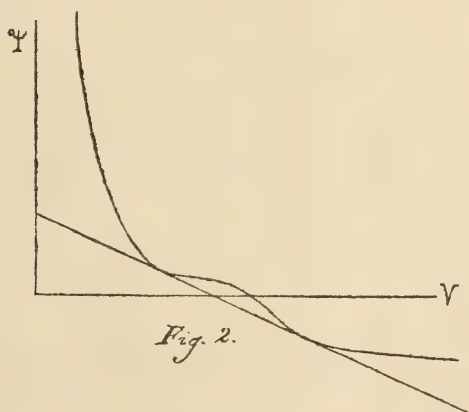
Cette construction pourrait être étendue au cas de deux substances mélangées. Cependant, on peut encore traiter la question d'une manière différente, que je crois devoir préférer. La fonction :

$$\psi = \varepsilon - T\eta$$

c'est-à-dire *l'énergie libre*, jouit de la propriété que, pour une même température, et considérée comme variant avec V , elle indique par les deux points de contact d'une droite bitangente deux phases qui peuvent exister ensemble. Comme on a

$$d\psi = -p dV,$$

elle donnera pour $V = \infty$ une asymptote parallèle à l'axe des volumes. Tant que la courbe tourne son côté convexe vers l'axe, elle donne les phases stables. La figure 2 représente approximativement le tracé de la courbe, au moins pour



des températures inférieures à la température critique. Entre les points qui ont une tangente commune, sont situés deux points d'inflexion; la partie de la courbe comprise entre ces deux points, représente les phases labiles. La partie de l'axe des ψ comprise entre intersection de celui-ci avec une tan-

gente et l'origine a pour valeur $\psi - V \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_T$ et est donc égale au potentiel thermodynamique. A la température critique, les deux points d'inflexion coïncident, et par conséquent la courbe tourne partout sa convexité en bas.

§ 3. Donc, puisque à température donnée on a $d\psi = -pdV$, on n'a qu'à connaître p comme fonction de V pour déterminer la courbe ψ . Maintenant, concevons trois axes: l'axe des V , l'axe des x et celui des ψ . Si l'on construit pour toutes les valeurs de V et pour celles de x comprises entre 0 et 1 les valeurs de ψ on obtiendra une surface qui, pour un mélange de deux substances, pourra remplir le même rôle que la courbe ψ , pour une substance isolée. Au lieu d'une droite tangente en deux points de la courbe, on se servira ici, pour trouver les phases coexistantes, d'un plan tangent ayant deux points de contact avec la surface. C'est ce qui se démontre au moyen d'une règle générale qui fait connaître les conditions de la coexistence et que j'ai communiquée à l'Académie d'Amsterdam dans sa séance de juin 1888, savoir: dans un espace donné la matière se dispose de telle manière que l'énergie libre totale est minimum. Lorsque dk est un élément de volume, ρ la densité et ψ' l'énergie libre, par unité de poids, pour la phase qui existe dans un élément de volume, l'intégrale $\int \rho \psi' dk$ doit être minimum.

On peut aussi se servir de l'intégrale $\int \frac{\psi}{V} dk$, où ψ représente l'énergie libre d'une certaine quantité se trouvant dans cette phase et V le volume de cette quantité. Dans le cas qui nous occupe, cette quantité sera $M_1(1-x) + M_2x$. Pour trouver les conditions qui rendent minimum l'intégrale, et considérant 1°. que l'espace occupé par le mélange a une grandeur donnée et 2°. que $\int \frac{M_1(1-x)}{V} dk$ et $\int \frac{M_2x}{V} dk$ sont également invariables, il faudra poser

$$\delta \int \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1 - x) - \mu_2 M_2 x}{V} dk = 0,$$

μ_1 et μ_2 étant deux constantes.

Il en résulte

$$\left(\frac{\partial \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1 - x) - \mu_2 M_2 x}{V}}{\partial V} \right)_x = 0$$

et

$$\left(\frac{\partial \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1 - x) - \mu_2 M_2 x}{V}}{\partial x} \right)_V = 0$$

ou

$$\frac{\psi - \mu_1 M_1 (1 - x) - \mu_2 M_2 x}{V} = \text{constante}$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_V = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1,$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_x - \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1 - x) - \mu_2 M_2 x}{V^2} = 0,$$

ce qui, eu égard à l'équation précédente, conduit à

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_x = \text{constante}.$$

Cette dernière constante doit être égale à $-p$.

Donc : „les différentes phases qui peuvent se présenter dans „l'espace donné doivent être telles, qu'elles rendent égales „les valeurs

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_x, \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_V \text{ et } \psi - V \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_x - x \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_V,$$

En d'autres termes, les différentes phases qui peuvent se présenter simultanément, et pour lesquelles les valeurs de ψ sont données par la surface ψ , correspondent à des points qui ont le même plan tangent. La direction du plan tangent est donnée par $\left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_x = -p$ et $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_V = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$, la distance de son point d'intersection avec l'axe des ψ jusqu'à l'origine a pour valeur $\mu_1 M_1$. Les quantités μ_1 et μ_2 sont les mêmes que M. Gibbs a appelées les potentiels des sub-

stances composantes. Nous pourrions nommer $\mu_1 M_1$ et $\mu_2 M_2$ les potentiels moléculaires. De ce que $\mu_1 M_1$ est la partie de l'axe des ψ coupée par le plan tangent, on reconnaît facilement que $\mu_2 M_2$ est la partie coupée de la droite parallèle à l'axe des ψ et pour laquelle $x = 1$ et $V = 0$.

Pour que l'intégrale soit *minimum*, il faut de plus que $\delta^2 \int$ soit constamment positive. Cette condition conduit à l'équation

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \delta x \delta V + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \delta x^2 > 0$$

qui montre qu'une phase ne peut exister que lorsqu'on aura en même temps

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \right)^2 > 0.$$

Il en résulte que pour, les points correspondant sur la surface ψ à des phases possibles, la surface, vue de dessous, sera convexe dans toutes les directions. Il dépendra des quantités des substances qui se trouvent mélangées dans un espace donné si la phase sera nécessairement homogène ou bien pourra être multiple. Le nombre des phases coexistantes dépendra de celui des points pour lesquels les plans tangents coïncident.

§ 4. Comme, pour une valeur constante de x , on a $d\psi = -p dV$, l'équation de la surface ψ sera

$$\psi = - \int p dV + \varphi(x)$$

ou

$$\psi = -MRT \log(V - b_x) - \frac{a_x}{V} + \varphi(x).$$

La fonction $\varphi(x)$, qui est liée à l'accroissement de l'entropie causé par la mixtion des deux substances, peut être trouvée en comparant la dernière valeur de ψ avec celle que prend $\varepsilon - T\eta$ lorsque le mélange des deux substances occupe un volume très étendu. En effet, à densité très faible, on a $\varepsilon = G$ et

$$T\eta = M_1 (1-x) R_1 T \log \frac{V}{M_1 (1-x)} + M_2 x R_2 T \log \frac{V}{M_2 x}$$

en négligeant une erreur E qui s'évanouit lorsque la densité est infiniment petite. En égalant les deux valeurs de ψ on obtient

$$- MRT \log \frac{V-b_x}{V} - \frac{a_x}{V} + \varphi(x) =$$

$$C + MRT \{ x \log x + (1-x) \log (1-x) \} + MRT (1-x) \log M_1 \\ + MRT x \log M_2 + E.$$

Pour $V = \infty$, on aura $E = 0$, ou

$$\varphi(x) = MRT \{ x \log x + (1-x) \log (1-x) \} + C_1 + C_2 x.$$

Les conséquences que nous allons tirer de cette équation resteront les mêmes si nous ajoutons à $\varphi(x)$, et par suite aussi à ψ , une fonction linéaire de x . Comme ψ représente une énergie, la constante C_1 pourra rester indéterminée; on peut la poser égale à zéro, de même que C_2 , ce qui ne changera ni $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$, ni $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}$. Ce n'est que la valeur de

$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ qui pourrait en être diminuée ou augmentée d'une valeur constante. La valeur absolue de ce dernier coefficient différentiel ne pourra donc pas nous servir pour en tirer des conclusions. D'autre part, l'égalité de la valeur que peut obtenir ce coefficient dans deux phases différentes, et les considérations qui s'en déduisent, ne seront pas affectées par l'addition à $\varphi(x)$ d'une fonction linéaire de la même variable.

Nous pouvons donc poser

$$\psi = -MRT \log(V-b_x) - \frac{a_x}{V} + MRT \{ x \log x + (1-x) \log (1-x) \}$$

§ 5. La forme de la surface, très différente selon les valeurs de a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , $a_{1,2}$, $b_{1,2}$ et T , lorsque les substances mélangées sont très denses, sera à peu près indépendante de ces constantes pour les volumes très étendus. Comme on a

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x = - \left\{ \frac{MRT}{V-b_x} - \frac{a_x}{V^2} \right\},$$

les valeurs élevées de V pour lesquelles on peut négliger b_x et a_x , donneront, pour tous les points d'une même section perpendiculaire à l'axe des V , des pressions égales. Dans ces sections la direction de la tangente est donnée par $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V$.

Comme on a

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = \frac{MRT \frac{\partial b_x}{\partial x}}{V-b_x} - \frac{\frac{\partial a_x}{\partial x}}{V^2} + MRT \log \frac{x}{1-x},$$

on pourra poser simplement

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = MRT \log \frac{x}{1-x}.$$

Pour $x=0$, on a $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = -\infty$, pour $x=1$, $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = +\infty$.

La courbe descend donc verticalement et se termine en montant verticalement, ce qui du reste arrive dans toutes les sections perpendiculaires à l'axe des V . Comme pour les volumes très grands on a

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{MRT}{x(1-x)},$$

la courbe se trouve située, dans tous ses points, au-dessus de la tangente. La plus petite valeur de l'ordonnée correspond à $x = \frac{1}{2}$ et l'ordonnée finale a la même valeur que l'ordonnée initiale. La valeur de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_x$ est positive,

de même que celle de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ et, comme on a $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$, la surface dans toute la région des volumes élevés se trouve située au dessus du plan tangent et représente par conséquent des phases stables. Lorsque la température est inférieure aux températures critiques de chacune des deux substances à l'état isolé, la courbe, dans le plan $x=0$ et dans le plan

$x = 1$, présentera la figure décrite ci-dessus, fig. 2, et on pourra y mener une droite bitangente.

Même dans le cas où $\frac{a_x}{b_x}$ aurait une valeur inférieure à celle de $\frac{a_1}{b_1}$ et de $\frac{a_2}{b_2}$, en d'autres termes, même dans le cas où ce que je nommerai *la température critique du mélange invariable* serait plus basse que celle des deux substances isolées, on pourra toujours construire la surface relativement à une température assez basse pour que dans toutes les sections perpendiculaires à l'axe des x se trouveront les deux points d'inflexion. La surface présentera alors un enfoncement de bas en haut, *un pli*, dont la direction générale sera parallèle à l'axe des x . Je désignerai cette configuration par le nom de *le premier pli*. Les points terminaux de ce pli (points tacnodaux de Cayley) ¹⁾ se trouvent en dehors du champ de notre construction. Cependant, il pourra arriver que l'un de ces points, ou peut-être tous les deux, soient compris dans le champ de la figure. Le premier de ces cas, par exemple, se présentera certainement lorsque la température pour laquelle la surface a été construite est intermédiaire entre les températures critiques des substances composantes.

L'existence d'un enfoncement dans la surface permet évidemment de mener à la surface des plans tangents qui la touchent en deux points. L'un de ces points est situé dans la région des petits volumes (états liquides) l'autre dans celle des grands volumes (états gazeux). Si nous laissons rouler sur la surface, depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$, un plan bitangent, chaque position accusera une paire de phases que nous pouvons considérer comme corrélatives. Dans le cas où la surface ne présente pas d'autres plis que celui que nous venons de

¹⁾ Ces points, où dans le mouvement roulant du plan tangent les deux points de contact viennent à coïncider, ont été désignés par M. Korteweg, dans une étude récente que nous publions à la suite des travaux de M. van der Waals, comme points de plissement (*plooipunten*).

désigner, chaque paire indiquera deux phases qui peuvent coexister en réalité.

Désignons par x_1 et V_1 des valeurs appartenant à l'état liquide, par x_2 et V_2 celles relatives à l'état gazeux, on aura, en faisant $\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x = f(V, x)$, $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = F(V, x)$ et $\psi - x\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V - V\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_x = \varphi(V, x)$, entre les quatre valeurs les trois relations suivantes :

$$f(V_1, x_1) = f(V_2, x_2) \dots \dots (1)$$

$$F(V_1, x_1) = F(V_2, x_2) \dots \dots (2)$$

$$\varphi(V_1, x_1) = \varphi(V_2, x_2) \dots \dots (3)$$

L'élimination de V_1 et V_2 fournira une relation $\zeta(x_1, x_2) = 0$ qui permettra de calculer, pour une composition quelconque de l'état liquide, celle de l'état gazeux. Si l'on élimine V_2 et x_2 , on obtiendra V_1 en fonction de x_1 et, par conséquent aussi, p en fonction de x_1 . On pourra de même déterminer p en fonction de x_2 .

Cependant, même sans résoudre ces équations, on peut en déduire quelques conséquences remarquables. Le mouvement roulant d'un plan tangent fera varier les valeurs de p , de $\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ et de $\mu_1 M_1$, mais il existera entre ces variations la relation suivante :

$$V dp = d\mu_1 M_1 + x d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Lorsque le plan tangent continue à rouler sur la ligne binodale du premier pli, on aura en même temps :

$$V_1 dp = d\mu_1 M_1 + x_1 d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

et

$$V_2 dp = d\mu_1 M_1 + x_2 d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

et par suite

$$(V_2 - V_1) dp = (x_2 - x_1) d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1).$$

Or, on peut considérer $\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1$ comme dépendant aussi bien de x_1 et V_1 , que de x_2 et V_2 , selon qu'on voudra connaître p en fonction de x_1 ou de x_2 . En général, on a

$$\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_V$$

et par suite

$$d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} dV.$$

Mais si l'on substitue

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_p dx + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_x dp,$$

on peut obtenir l'équation

$$d(\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) = \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}} \right\} dx + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_p dp.$$

On aura, par conséquent,

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ V_2 - V_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p \right\} dp = \\ & = (x_2 - x_1) \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial V_1} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2}} dx_1 \\ & \text{et de même} \\ & \left\{ V_2 - V_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2} \right)_p \right\} dp = \\ & = (x_2 - x_1) \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2 \partial V_2} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_2^2}} dx_2 \end{aligned} \right\} A$$

Considérons d'abord cette dernière équation. V_2 , le volume à l'état gazeux, est considérablement plus grand que V_1 ,

$\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2} \right)_p$ est à peu près nul, et comme pour ces valeurs élevées de V la surface est convexe dans tous les sens, le facteur de $(x_2 - x_1) dx_2$ du second membre sera positif. Donc $\frac{dp}{dx_2}$

et $x_2 - x$ seront de même signe et $\frac{dp}{dx_2}$ ne peut devenir nul

que lorsque x_2 et x_1 sont égaux. La pression est alors soit maximum, soit minimum.

La première des équations A , tant que pour les faibles volumes la surface reste convexe dans tous les sens, conduit à une même propriété de $\frac{dp}{dx_1}$. Il est vrai que $\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p$ n'est pas nul, mais sa valeur est du même ordre que V_1 et peut donc être négligée par rapport à V_2 . Cependant on ne pourra pas supposer que pour les points situés de ce côté du premier pli la surface sera partout convexe tout autour de ces points. Deux cas peuvent se présenter, selon les valeurs des différentes constantes, spécialement de T et de $\frac{\partial^2 a_x}{\partial x^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{1,2})$. Ou bien, la surface n'offre plus d'autre complication, ou bien il existe un second pli dont la direction générale est parallèle à l'axe des V , de sorte qu'une section perpendiculaire à l'axe descend verticalement à son origine, mais se courbe bientôt vers le haut, pour descendre de nouveau, et, après une nouvelle courbure dont la convexité est tournée en bas, remonte vers le point $x = 1$, qu'elle atteint dans la direction verticale.

Dans le premier de ces cas on peut réaliser les phases liquides pour toutes les valeurs de x_1 comprises entre 0 et 1. Les substances liquides se mélangent alors en toutes proportions. La valeur de $\frac{dp}{dx_1}$ ne peut être nulle que pour $x_2 = x_1$. Mais dans le second cas, la ligne binodale du premier pli, qui doit faire connaître les phases liquides coexistant avec les phases gazeuses, passe par les deux branches de la ligne spinodale ¹⁾ du second pli. Aux points d'intersection on a

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial V_1} \right)^2 = 0$$

¹⁾ La ligne spinodale forme sur la surface la limite qui sépare les parties concaves-convexes des parties qui sont convexes ou concaves dans toutes les directions.

et p obtient de nouveau des valeurs maximum et minimum. Dans l'intervalle entre ces deux points, le facteur de $(x_2 - x_1)dx_1$, étant négatif, $\frac{dp}{dx_1}$ sera négatif si $x_2 > x_1$, positif si $x_1 < x_2$.

Cependant, les phases sont labiles, les mélanges correspondant à ces valeurs de x_1 ne peuvent donc être réalisés: les deux substances ne se mélangeront point ou se mélangeront imparfaitement.

Même dans le cas où une section perpendiculaire à l'axe des V ne présenterait pas de points d'inflexion, le second pli peut cependant exister. En effet, la valeur de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}$ ne doit pas seulement être positive, mais aussi plus grande que $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial V_1} \right)^2 : \frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2}$, pour rendre stables les états liquides.

La présence du second pli ¹⁾ est la cause que le plan bitangent roulant sur la surface, avant d'atteindre les points des états labiles, rencontre la surface encore dans un troisième point de contact et par conséquent se trouverait empêché de continuer son mouvement roulant si l'on considère les surfaces comme matérielles. C'est alors que se présente comme troisième phase une nouvelle phase liquide et que coexistent trois phases, savoir: deux états liquides et un état gazeux. Toutes les phases liquides comprises entre les deux premières ne sont point réalisables ou ne le sont que difficilement. Celles qui ne sont pas labiles ne sont stables que pour des dérangements très faibles et ne pourront donc pas, en général, se montrer.

§ 7. Lorsque le second pli n'existe pas, la marche de la courbe $p = f_1(x_1)$ et celle de la courbe $p = f_2(x_2)$ sont très simples. Dans les deux courbes p sera égal à la pression de la vapeur saturée de la première substance pour $x_1 = x_2 = 0$; à celle de la seconde substance pour $x_1 = x_2 = 1$. Quoique dans ces cas on ait $x_2 = x_1$, ni $\frac{dp}{dx_1}$ ni $\frac{dp}{dx_2}$ ne sera égal

¹⁾ Voir la figure, page 28.

à zéro. En effet, pour $x = 0$ et pour $x = 1$ on a $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \right)^2 = \infty$, parce que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ renferme le terme $\frac{MRT}{x(1-x)}$. Les produits $(x_2 - x_1) \frac{MRT}{x_1(1-x_1)}$ ou $(x_2 - x_1) \frac{MRT}{x_2(1-x_2)}$ ont donc une valeur indéterminée. Or, les courbes $p = f_1(x_1)$ et $p = f_2(x_2)$ peuvent monter ou descendre continuellement ou bien présenter des valeurs maximum ou minimum. Jamais, cependant, la pression ne peut dépasser la somme des tensions de la vapeur saturée des deux substances. Pour le montrer, concevons un plan tangent à un point situé sur la ligne binodale du premier pli, dans la branche qui se rapporte aux états gazeux, et calculons la longueur des segments que ce plan coupe de l'axe des ψ et d'une droite qui lui serait parallèle au point $x = 1$ de l'axe des x ; en d'autres termes: les valeurs de $\mu_1 M_1$ et de $\mu_2 M_2$. On trouve:

$$\mu_1 M_1 = -MRT \log \frac{V-b}{1-x} + MRT,$$

$$\mu_2 M_2 = -MRT \log \frac{V-b}{x} + MRT.$$

Soit p la pression. Les droites de la direction donnée par p et tangentes à la courbe des ψ pour les deux substances, c'est-à-dire situées dans les plans $x = 0$ et $x = 1$, devront se trouver entièrement au-dessus du plan tangent choisi et devront par conséquent couper des deux axes des segments plus grands que $\mu_1 M_1$ et $\mu_2 M_2$. Si nous désignons par p_1 et p_2 les tensions des vapeurs saturées, le segment de l'axe des ψ coupé par la droite bitangente de direction p_1 sera $MRT \log \frac{p_1}{MRT} + MRT$, le segment coupé de l'axe parallèle (en $x = 1$) par la tangente à direction p_2 sera $MRT \log \frac{p_2}{MRT} + MRT$. Les segments coupés de ces axes par des droites de direction p s'obtiendront en considérant que pour une substance isolée on a $\Delta \mu, M = V, \Delta p$, équation dans laquelle V , pourrait représenter aussi bien le volume liquide que le volume gazeux.

Pour notre but V_1 désignera le volume liquide du poids moléculaire de la première substance. On aura donc

$$MRT \log \frac{p(1-x)}{MRT} < MRT \log \frac{p_1}{MRT} + V_1 (p - p_1) . . (I)$$

et de même, en désignant par V_2 le volume liquide du poids moléculaire de la seconde substance :

$$MRT \log \frac{px}{MRT} < MRT \log \frac{p_2}{MRT} + V_2 (p - p_2) . . (II)$$

ou

$$\log \frac{p(1-x)}{p_1} < \frac{V_1(p-p_1)}{MRT} \text{ et } \log \frac{px}{p_2} < \frac{V_2(p-p_2)}{MRT} ;$$

comme on a $MRT = pV$, lorsque V représente le volume gazeux, les premiers membres de ces équations seront des quantités très petites et nous aurons : $p(1-x) < p$, et $px < p_2$ ou $p < p_1 + p_2$. Les valeurs $p(1-x)$ et px sont désignées ordinairement comme les pressions partielles des substances qui composent le mélange gazeux. Ce n'est que dans le cas limite, lorsque les substances ne se mélangeraient point du tout, que les deux membres de chacune des inégalités (I) et (II) pourraient devenir égaux. Nous aurions alors $p > p_1 + p_2$, mais la différence entre les valeurs de p et de $p_1 + p_2$ serait une quantité fort petite. Toutefois, comme dans chaque section perpendiculaire à l'axe des V la courbe commence par descendre, l'impossibilité absolue de mélanger les deux substances ne peut se présenter en réalité.

§ 8. Lorsque le second pli existe, la marche des courbes $p = f_1(x)$ et $p = f_2(x_2)$ est plus compliquée. Considérons d'abord la courbe $p = f_1(x)$. Elle présente au moins un maximum et un minimum et, lorsque x_1 peut devenir égal à x_2 , deux maxima et un minimum. Mais aucun des états correspondant à ces points ne pourra être réalisé. Dans un mélange d'eau et d'acide sulfureux, par exemple, en partant de l'eau non mélangée, la pression augmente par l'addition de l'acide sulfureux, mais, avant que le maximum ait été atteint,

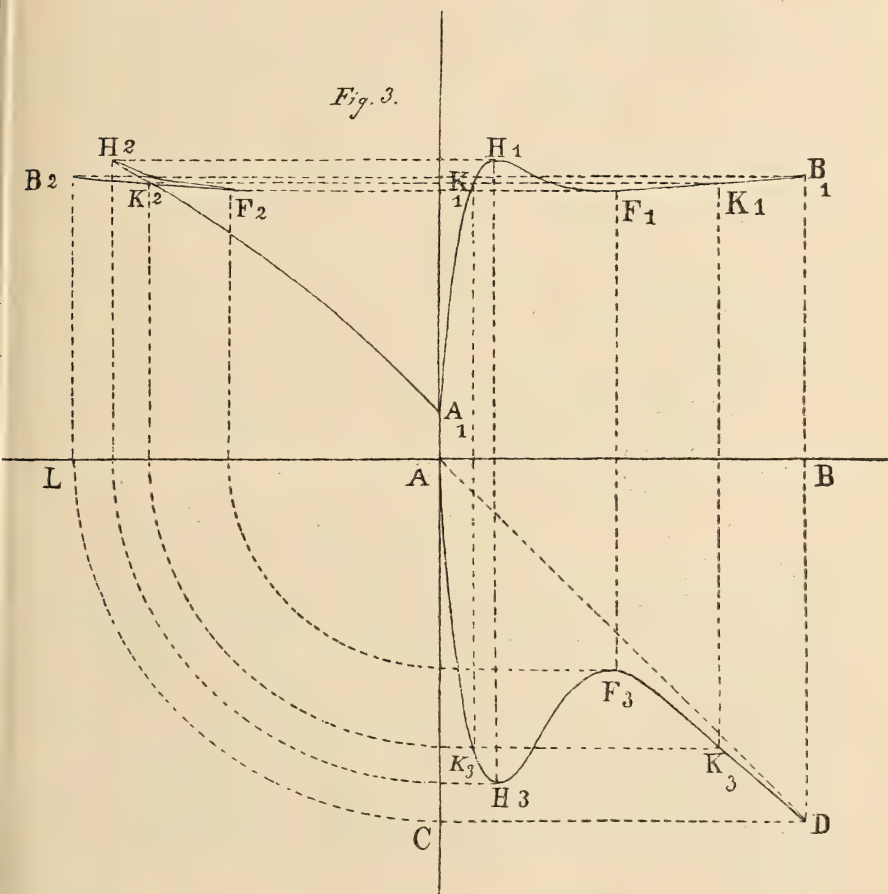
on est parvenu à la pression des trois phases coexistantes. Au contraire, en partant de l'acide sulfureux, l'augmentation de la proportion d'eau fait descendre la pression, mais ici encore la pression des trois phases coexistantes sera atteinte avant qu'on soit arrivé à la pression minimum. Dans les cas où la pression augmente, soit qu'on parte de $x_1 = 0$, soit qu'on parte de $x_1 = 1$, on aura deux maxima. Cependant la pression maximum ne se trouvera pas liée à la condition $p < p_1 + p_2$. En effet, nous avons supposé dans notre raisonnement que le plan tangent ne coupe pas la surface des ψ , et cette condition n'est remplie que pour des phases réalisables.

La courbe $p = f_2(x_2)$ se compose de trois branches distinctes. Pour les mélanges d'eau et d'acide sulfureux, en partant de l'eau non mélangée, la courbe montera d'abord jusqu'à ce qu'on ait atteint la valeur x_2 , correspondant à l'état gazeux des trois phases coexistantes, et, si l'on se bornait aux états réalisables, la courbe changerait brusquement de direction et monterait beaucoup plus lentement jusqu'à la pression de la vapeur saturée de l'acide sulfureux. Mais, théoriquement, la marche de la courbe est telle que la première branche se continue pour les valeurs plus élevées de x_2 . On le reconnaît facilement lorsqu'on se représente le mouvement roulant du plan tangent sur la surface des ψ ¹⁾. En effet, lorsque le plan tangent est arrivé dans la position où il touche la surface en trois points, le mouvement ne peut être continué que si le plan est considéré comme abstraction mathématique. Dans cette supposition, les points de contact oscillent de part et d'autre et ce n'est que quand la position désignée est atteinte de nouveau, que le plan indique des phases coexistantes.

Dans la figure 3, le quadrant supérieur de droite contient le tracé de la courbe $p = f_1(x_1)$ pour un mélange d'eau et d'acide sulfureux. Entre H_1 et F_1 l'équilibre est labile. Le

¹⁾ Voir la figure, page 28.

quadrant inférieur montre la courbe $x_2 = \varphi(x_1)$. Comme, dans le mélange cité, x_2 est toujours plus grand que x_1 , la courbe reste limitée par le triangle ACD . De H_3 à F_3 , $\frac{dx_2}{dx_1}$ est négatif, ce qui doit arriver lorsque l'une des phases est



stable, l'autre labile. Au moyen des deux courbes, celle de p et celle de x_2 , on trace facilement la courbe $p = f_2(x_2)$ du quadrant supérieur de gauche. Le point double K_2

fait connaître facilement la pression des trois phases, les points K_1 et K' , donnent de même, au moyen de leurs projections sur AB , la composition des deux phases liquides, tandis que la projection de K_2 sur AL fait connaître la composition de la phase gazeuse. H_2 et F_2 sont deux points de rebroussement. Lorsque, partant de A aussi bien que de B , la pression augmente, la courbe $x_2 = \varphi(x_1)$ doit couper la droite AD , ce qui détermine un nouveau maximum dans la courbe $p = f_1(x_1)$, tandis que la courbe $p = f_2(x_2)$ doit alors présenter également un maximum, qui, cependant, peut se trouver au-dessus des parties réalisables des branches, ainsi que cela arrive, en effet, dans tous les cas connus.

§ 9. Les conditions de l'équilibre pour $x_1 = x_2$ méritent d'être considérées plus spécialement. Pour une même valeur de x il faudra alors qu'on ait en même temps:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V_1}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial V_2}\right)_{x_2}; \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{V_1} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{V_2}$$

et $\psi - x_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{V_1} - V_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial V_1}\right)_{x_1} =$

$$= \psi - x_2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{V_2} - V_2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial V_2}\right)_{x_2}.$$

Les trois conditions peuvent alors s'énoncer simplement comme il suit: 1°. égalité des pressions dans les deux états; 2°. égalité des valeurs de $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V$; 3°. égalité des valeurs de $\psi + pV$. Cette dernière condition est alors la même que celle qui doit être remplie pour deux phases coexistantes d'une substance unique. La deuxième condition peut s'exprimer par l'équation:

$$-\int_c^{V_1} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V dV = -\int_c^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V dV$$

ou

$$\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V dV = 0.$$

Si dans chaque section de la surface ψ , perpendiculaire à l'axe des x , on mène la droite bitangente, la courbe binodale du premier pli coïncidera pour un de ses éléments avec le lieu géométrique des points terminaux de ces bitangentes.

La deuxième condition conduit à la relation

$$\frac{MRT}{V_1 - b} \frac{\partial b_x}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial x} \frac{1}{V_1} = \frac{MRT}{V_2 - b} \frac{\partial b_x}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial x} \frac{1}{V_2}$$

ou

$$\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x} \frac{\partial a_x}{\partial x},$$

soit, approximativement :

$$\frac{1}{V_1} \frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x} \frac{\partial a_x}{\partial x},$$

et comme, aux températures très basses, le volume liquide V ne peut différer que très peu de b , la relation trouvée revient à la condition que $\frac{1}{b_x} \frac{\partial b_x}{\partial x}$ ne doit différer que peu de

$\frac{1}{a_x} \frac{\partial a_x}{\partial x}$, c'est-à-dire $d \frac{a_x}{b_x} = 0$. En d'autres termes, les valeurs de x , pour les mélanges qui gardent la même composition lorsqu'on les distille, diffèrent peu de celles qui rendent $\frac{a_x}{b_x}$ maximum ou minimum. Si a_x et b_x sont des fonctions du deuxième degré en x , il n'y a qu'une seule valeur entre $x = 0$ et $x = 1$, qui satisfasse à cette condition. En effet, posons

$$\begin{aligned} a_x &= a_1 (1 - x)^2 + 2 a_{1.2} x (1 - x) + a_2 x^2 \\ b_x &= b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{1.2} x (1 - x) + b_2 x^2, \end{aligned}$$

l'équation, qui résulte de $\frac{d \frac{a_x}{b_x}}{d x} = 0$, peut s'écrire comme il suit :

$$\frac{1}{b_2} \left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_{1.2}}{b_{1.2}} \right) + \frac{x}{1-x} \left(\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2} \right) + \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \left(\frac{a_{1.2}}{b_{1.2}} - \frac{a_2}{b_2} \right) = 0.$$

Les constantes de cette équation étant essentiellement positives, la suite des signes, pour $\frac{a_{1.2}}{b_{1.2}} > \frac{a_1}{b_1}$ et $> \frac{a_2}{b_2}$, sera: —, \pm , + ; pour $\frac{a_{1.2}}{b_{1.2}} < \frac{a_1}{b_1}$ et $< \frac{a_2}{b_2}$: +, \pm , —. Lorsque, au contraire, la valeur $\frac{a_{1.2}}{b_{1.2}}$ est comprise entre celles de $\frac{a_1}{b_1}$ et $\frac{a_2}{b_2}$ la suite des signes sera soit +, +, +, soit —, —, —. Dans ces deux derniers cas il n'y a que des valeurs négatives de $\frac{x}{1-x}$ qui satisferaient à l'équation, laquelle, par conséquent, ne donnerait aucune solution possible. Dans les deux premiers cas il n'y a qu'une seule valeur positive de $\frac{x}{1-x}$ qui rende $x_1 = x_2$.

§ 10. Les considérations suivantes peuvent contribuer à faire connaître si le second pli pourra se présenter et si, dans le cas affirmatif, il contient les volumes liquides qui se trouvent sur la courbe binodale du premier pli.

La condition

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \right)^2 > 0$$

peut, pour des phases stables, être ramenée à la suivante:

$$\left\{ \frac{MRT}{x(1-x)} - \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \frac{1}{V} + \frac{MRT \partial^2 b}{V-b \partial x^2} \right\} \left\{ \frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right\} - \frac{2a}{V^3} \frac{MRT}{(V-b)^2} \frac{\partial b}{\partial x} \left(\frac{1}{V} \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} \right) - \frac{1}{V^4} \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)^2 > 0.$$

Considérons le cas où la pression augmente, soit qu'on parte de $x=0$, soit qu'on parte de $x=1$, de sorte qu'il doit y avoir une valeur de x pour laquelle $\frac{dp}{dx} = 0$ à cause de $x_1 = x_2$.

Pour cette valeur de x_1 , celle de $\frac{1}{V} \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x}$ s'évanouit et l'équation simplifiée peut s'écrire

$$\left\{ \frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{V-b} \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} \right\} \left\{ \frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right\} - \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \frac{1}{V(V-b)^2} + \frac{2a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)^2}{V^4} > 0.$$

Or, on a, premièrement :

$$\frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} > 0$$

pour tous les points de la courbe binodale du premier pli.

De plus, on a $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} > 0$, au moins lorsque la distance moyenne à laquelle s'entrechoquent les molécules hétérogènes, peut être égalée à la demi-somme des diamètres de ces molécules. Soit maintenant

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = 2(a_1 + a_2 - 2a_{12}) < 0.$$

Comme on a

$$2a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)^2 = 4(a_1 a_2 - a_{12}^2),$$

le premier membre de l'équation, pour $a_{12}^2 = a_1 a_2$, se composera uniquement de termes positifs et la phase sera nécessairement stable. Lorsque, au contraire, $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ est positif, l'in-

stabilité pourra se présenter, parce que le facteur de $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ est beaucoup plus grand que celui de $2a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)^2$. Dans tous les cas, pour de très faibles valeurs de x ou de $1-x$, le premier membre sera positif et les deux substances pourront se mélanger en faible proportion.

Lorsque la surface présente le second pli, la courbe binodale de ce pli fournira deux phases liquides coexistantes. Pour ces

cas également une discussion devra faire connaître la relation de la pression avec la valeur de x qui détermine la composition.

La règle, que pour des phases stables on a $\frac{dp}{dx_1} > 0$ lorsque $x_2 > x_1$, ne peut pas être appliquée ici, parce que le facteur de $\frac{dp}{dx_1}$, savoir $(V_2 - V_1) - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p$, peut être négatif.

§ 11. Pour construire une surface qui ne contienne que des phases restant stables pour des dérangements considérables de l'équilibre, on ajoutera à la surface ψ la surface développable, formée par l'intersection des plans tangents lorsqu'ils roulent sur les deux courbes binodales, ainsi que le triangle formé par les trois phases coexistantes, et l'on prendra de toutes ces surfaces la nappe inférieure. Au moyen de la partie restée libre de la surface, et des surfaces réglées qui enveloppent le reste, on peut se représenter les diverses circonstances qui naîtront lorsque, à température constante, on diminue le volume d'un mélange dont la composition à l'état gazeux est donnée arbitrairement. Soit x la valeur qui détermine la proportion des deux substances. Menons un plan sécant à la distance x . Les points de la section appartenant à la partie non couverte de la surface ψ représentent les volumes pour lesquels l'espace est rempli d'un mélange homogène. Diminuons le volume jusqu'à ce que nous rencontrons la surface réglée. La droite qui se trouve sur cette surface au point où l'on y entre fait connaître par son autre extrémité, qui se trouve du côté des petits volumes, la phase liquide qui se présentera aussitôt qu'on continue à diminuer le volume.

Pour des valeurs décroissantes de V on rencontrera d'autres génératrices de la surface réglée. Les phases déterminées par les deux extrémités de ces droites seront chaque fois celles qui se présenteront en effet, tandis que le rapport des deux parties de ces droites sera en même temps celui des deux

phases coexistantes. Lorsque, à l'état liquide, les deux substances peuvent se mélanger complètement, la diminution du volume conduira à un point où l'on peut quitter la surface réglée, et à ce point correspondra une phase liquide homogène, qui aura évidemment la même composition que la phase gazeuse qu'on a prise comme point de départ. La composition de la dernière phase gazeuse est donnée par l'autre extrémité de la droite sur laquelle on est arrivé lorsqu'on quitte la surface réglée. Cependant, dans le cas où le second pli existe, la section prise à la distance x pourra couper le triangle déterminé par les trois phases coexistantes. Aussitôt qu'on est arrivé dans l'intérieur de ce triangle, les trois phases se réaliseront. Si, dans ce triangle, on mène la droite qui joint le sommet (phase gazeuse) au point où l'on se trouve et qu'on prolonge cette droite jusqu'à la base, le quotient du prolongement divisé par la longueur de cette droite fera connaître la fraction du mélange qui se trouve à l'état gazeux, tandis que les segments de la base donneront la proportion des deux quantités qui se trouvent dans les deux phases liquides. Si l'on atteint la base même, la phase gazeuse a disparu, et lorsqu'on continue à avancer sur la surface réglée, qui repose sur la courbe binodale du second pli, il peut arriver qu'on atteigne la partie libre de la surface ψ et que par conséquent l'état du mélange soit redevenu homogène. Lorsque le second pli se termine sur la surface, le mélange devra présenter cette propriété, quelle que soit la proportion des substances mélangées. Cependant, la pression devra croître considérablement aussitôt qu'on se trouve sur la surface réglée du second pli. La question de savoir si des substances, qui ne se mélangent pas sous pression ordinaire, peuvent former un mélange homogène sous des pressions élevées, ne peut donc être résolue que par l'examen de la forme du second pli. Pour décider si les substances sont susceptibles de se mélanger dans toute proportion, il faudra rechercher si la surface contient un point de plissement du second pli ou si, au con-

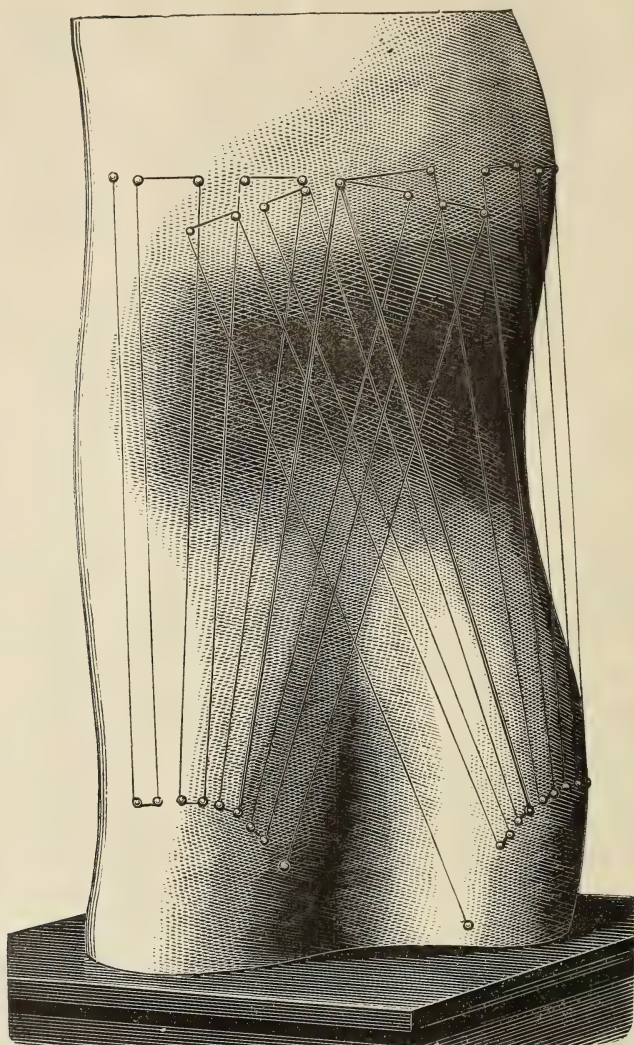


Fig. 4.

Surface, représentant l'énergie libre d'un mélange de deux substances à température invariable. Dans la figure la surface est vue de dessous. La région des petits volumes se trouve en bas de la figure. Les fils tendus représentent les droites joignant les points qui indiquent des phases coexistantes. Le point d'où partent deux droites différentes représente la phase gazeuse qui est en équilibre avec deux phases liquides.

traire, le second pli se continue indéfiniment en haut. Il est probable qu'une valeur positive de $\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2}$ décidera en faveur de l'existence du point de plissement, même à des températures très basses.

§ 12. Pour démontrer cette dernière proposition, remarquons que les points de la courbe binodale du second pli, lorsqu'on désigne par x_1 et x_2 la composition des deux phases coexistantes et par V_1 et V_2 leurs volumes, devront satisfaire aux conditions suivantes :

$$\left\{ V_2 - V_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p \right\} \frac{dp}{dx_1} =$$

$$= (x_2 - x_1) \frac{\frac{\partial_2 \psi}{\partial x_1^2} \frac{\partial_2 \psi}{\partial V_1^2} - \left(\frac{\partial_2 \psi}{\partial x_2 \partial V_1} \right)^2}{\frac{\partial_2 \psi}{\partial V_1^2}}$$

$$\text{et } \left\{ V_2 - V_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2} \right) \right\} \frac{dp}{dx_2} =$$

$$= (x_2 - x_1) \frac{\frac{\partial_2 \psi}{\partial x_2^2} \frac{\partial_2 \psi}{\partial V_2^2} - \left(\frac{\partial_2 \psi}{\partial x_2 \partial V_2} \right)^2}{\frac{\partial_2 \psi}{\partial V_2^2}}.$$

Les seconds membres de ces équations, dès que la pression dépasse celle des trois phases coexistantes, sont nécessairement positifs, si nous posons $x_2 > x_1$. Lorsque $\frac{dp}{dx_2}$ est positif et $\frac{dp}{dx_1}$ négatif, les deux phases se rapprocheront en composition par l'effet d'un accroissement de pression. C'est ce qui arrivera quand on a

$$V_2 - V_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p > 0$$

et

$$V_2 - V_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2} \right)_p < 0.$$

Considérons la surface

$$p = \frac{MRT}{V - b_x} - \frac{a_x}{V^2}$$

et menons un plan sécant parallèle au plan XV ; nous obtiendrons les points pour lesquels p est constant. Or, V_1 et V_2 représentent des petits volumes (volumes liquides) situés sur une même branche, pour laquelle la pression est constante, et on pourra donc écrire:

$$V_2 = V_1 + (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p + \frac{(x_2 - x_1)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2} \right) + \text{etc.}$$

ce qui rend probable que, pour tous les points de cette branche, on obtiendra une valeur positive de $V_2 - V_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p$

lorsque $\left(\frac{\partial^2 V_2}{\partial x^2} \right)_p$ est positif.

De

$$V^3 - \left(b + \frac{MRT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0$$

il suit

$$\left\{ 3 V^2 - 2 \left(b + \frac{MRT}{p} \right) V + \frac{a}{p} \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{pT} = V^2 \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{V}{p} \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{1}{p} \frac{\partial ab}{\partial x}.$$

Pour des valeurs très élevées de p la valeur de V approche indéfiniment de b et par conséquent aussi $\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{pT}$ de $\left(\frac{\partial b}{\partial x} \right)$.

En calculant $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_p$ on trouvera pour les valeurs très élevées de p que le signe de cette valeur est déterminé par celui de $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$. Dans le cas où la branche, sur laquelle sont situés

V_2 et V_1 , a une courbure telle, que $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ est toujours positif, on aura, pour $x_2 > x_1$,

$$V_2 > V_1 + (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p$$

et

$$V_2 < V_1 + (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial V^2}{\partial x_2} \right)_p.$$

Pour

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{1.2} x (1 - x) + b_2 x^2$$

on obtient

$$\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2} = 2(b_1 + b_2 - 2 b_{1.2}).$$

Or, d'après le résultat trouvé par M. Lorentz ¹⁾, pour $b_1 = \frac{2}{3} \sigma_1^3$ et $b_2 = \frac{2}{3} \sigma_2^3$, on obtient $b_{1.2} = \frac{2}{3} \sigma^3$ où σ désigne la distance à laquelle s'entrechoquent les molécules hétérogènes, c'est-à-dire $b_{1.2} = \frac{2}{3} \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^3$. La substitution de ces valeurs

dans l'équation de $\frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2}$ donne

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 b_x}{\partial x^2} &= 2 \left\{ b_1 + b_2 - \frac{(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2})^3}{4} \right. \\ &= \frac{3}{2} (\sqrt[3]{b_2} - \sqrt[3]{b_1})^2 (\sqrt[3]{b_2} + \sqrt[3]{b_1}), \end{aligned}$$

valeur toujours positive. Il en résulte que, même dans le cas où un commencement de compression éloignerait les deux phases l'une de l'autre, elles devront néanmoins se rapprocher pour des pressions très élevées et selon toute probabilité coïncider finalement. Cependant, comme le coefficient de $\frac{dp}{dx}$ est très faible,

l'accroissement de pression devra être très considérable pour opérer une variation sensible dans la composition des phases.

§ 13. La surface ψ que nous avons considérée jusqu'ici se rapporte à une composition à nombre constant de molécules. On aurait pu construire également une surface ψ en supposant que le poids du mélange reste le même.

Construisons les ordonnées ψ pour les phases homogènes de mélanges se composant de $1 - x$ kilogrammes de la première substance et x kilogrammes de la seconde. La surface ψ ainsi

¹⁾ Je me sers de la valeur de b_x trouvée par M. Lorentz parce qu'elle est plus simple que celle que j'avais obtenue précédemment moi-même, et parce que j'estime possible qu'un calcul plus rigoureux, établi d'après les principes que j'avais admis, m'eût conduit à la même expression.

obtenue conduit aux mêmes règles pour déterminer les phases labiles et stables et celles qui peuvent coexister. Les segments que le plan tangent coupe des axes représentent, pour cette surface, les quantités μ_1 et μ_2 mêmes. Il est certainement digne de remarque que deux surfaces différentes, — et on pourrait en construire encore d'autres, — peuvent servir pour les mêmes recherches. Il y a des cas où la surface ψ construite pour poids constant doit être préférée à celle que nous avons employée ci-dessus.

Dans notre nouvelle supposition, p obtient la forme :

$$p = \frac{(1-x)R_1T + xR_2T}{V - V_{1.0} \frac{[b_1(1-x)^2 + 2b_{1.2} \frac{m_1}{m_2} x(1-x) + \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2 b_2 x^2]}{1 - x + \frac{m_1}{m_2} x}} - \frac{a_1(1-x)^2 + 2x_{1.2} \frac{m_1}{m_2} x(1-x) + a_2 \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2 x^2}{V^2} p_0 V_{1.0},$$

où m_1 et m_2 représentent les poids moléculaires des deux substances.

§ 14. Les considérations qui précèdent peuvent s'appliquer également à l'équilibre d'une substance unique dont les molécules sont susceptibles de se combiner, de manière à former des molécules doubles. On aura alors $m_1 : m_2 = \frac{1}{2}$. Si nous cherchons les conditions pour lesquelles l'énergie libre totale devient minimum, nous trouverons les mêmes règles, à l'exception d'une seule. Comme conditions supplémentaires nous avons trouvé, pour le mélange de deux substances, aussi bien $\int p x dk = C_1$ que $\int p (1-x) dk = C_2$. Maintenant que les deux substances doivent être considérées comme pouvant se transformer l'une dans l'autre, l'une des conditions s'évanouit et il ne reste que $\int p dk = C$. Tandis que précédemment $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = \mu_2 - \mu_1$

devait avoir une valeur constante pour les phases coexistantes, nous trouvons maintenant $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = 0$ ou $\mu_2 = \mu_1$, c'est-à-dire que le potentiel thermodynamique conserve la même valeur pour la substance considérée, soit qu'elle se présente en molécules simples, soit qu'elle consiste en molécules doubles. Cependant, si nous voulons tirer des conséquences de la valeur absolue de $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V$, la fonction linéaire de x , à laquelle conduit l'analyse exacte de ψ , ne pourra plus être négligée. Pour déterminer $\varphi(x)$, si nous posons

$$\psi = - \int p \, dV + \varphi(x),$$

nous avons à considérer que, pour un mélange, composé de $(1-x)$ kilogrammes de molécules simples et x kilogrammes de molécules doubles et occupant un espace très-étendu, on peut écrire, — à une erreur près qui devient nulle pour un volume infiniment grand, —

$$E = E_1 (1-x) + E_2 x$$

et

$$T\eta = T \left\{ R_1 (1-x) \log \frac{V}{1-x} + R_2 x \log \frac{V}{x} + H_1 (1-x) + H_2 x \right\}$$

d'où

$$\psi = - \int p \, dV + \varphi(x)$$

$$= \left\{ R_1 (1-x) + R_2 x \right\} T \log (V - b_x) - \frac{a_x}{V} + \varphi(x)$$

$$= E_1 (1-x) + E_2 x - T \left\{ R_1 (1-x) \log \frac{V}{1-x} + R_2 x \log \frac{V}{x} + H_1 (1-x) + H_2 x \right\} + \text{Erreur.}$$

ou

$$\varphi(x) = E_1 (1-x) + E_2 x + T \left\{ R_1 (1-x) \log (1-x) + R_2 x \log x - H_1 (1-x) - H_2 x \right\} \quad ^1)$$

¹⁾ $E_1 - E_2$ est la perte d'énergie qui résulte de la transformation d'un kilogramme de molécules simples en molécules doubles, $H_1 - H_2$ est, de même, la perte d'entropie qui accompagne cette réaction.

La valeur de p contient x sous une forme qui peut sembler très compliquée. Cependant, si nous considérons 1°. que $R_2 = \frac{R_1}{2}$, 2°. que $\frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2}$ et 3°. que probablement $a_{1,2} = 2 a_1$, $a_2 = 4 a_1$ et $b_2 = 2 b_1$ et enfin si nous posons, par approximation, $b_1 + b_2 - 2 b_{1,2} = 0$, ce qui, tant que la matière se trouve à l'état gazeux, ne peut causer qu'une erreur négligeable, on aura

$$p = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right) R_1 T}{V - b_1 V_{1,0}} - p_0 V_{1,0}^2 \frac{a_1}{V^2}.$$

En prenant p_0 pour unité de pression et $V_{1,0}$, le volume d'un kilogramme de molécules simples, pour unité de volume, on obtient :

$$p = \frac{\left(1 - \frac{x}{2}\right) R_1 T}{V - b_1} - \frac{a_1}{V^2}.$$

La valeur

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = 0$$

donne

$$\frac{R_1}{2} \log \frac{x(V-b)}{(1-x)^2} = \frac{E_1 - E_2}{T} + \frac{R_1}{2} - (H_1 - H_2) \quad ^1)$$

Comme $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V$ doit être nul, le contour apparent de la surface ψ sur le plan ψV donnera les valeurs de ψ . On pourrait les trouver encore sur la surface ψ même, en cherchant dans chaque section perpendiculaire à l'axe des V le point le plus bas. Lorsque la température est au-dessous de la température critique des molécules simples (celle des molécules

¹⁾ Cette équation, si l'on a égard à celle de p , est entièrement conforme aux résultats des expériences, même pour des densités qui diffèrent très-peu des densités théoriques des molécules simples et doubles. Je me propose de le démontrer dans une autre occasion.

doubles devra être deux fois plus élevée, au moins quand les suppositions que nous avons faites à l'égard des constantes se vérifient) le premier pli devra exister sur la surface ψ . Le plan tangent aux points de la courbe binodale qui est en même temps perpendiculaire au plan ψ V fera connaître les phases liquides et gazeuses coexistantes et les quantités des molécules simples et doubles. La droite qui réunit les deux points de contact, étant une bitangente de la surface, indique la coexistence des deux phases en proportion variable et montre que la pression reste invariable lorsque la phase gazeuse change en phase liquide, ainsi que cela arrive lorsqu'il n'y a pas de dissociation. Contrairement à ce que j'avais présumé antérieurement, l'invariabilité de la pression ne peut donc pas servir pour reconnaître si les molécules simples se sont combinées.

§ 15. L'intervention de forces extérieures, telles que la pesanteur, devra modifier les règles qui servent à faire connaître les phases qui peuvent coexister. Dans la condition fondamentale, que $\int \psi \partial k$ soit minimum, il faudra prendre en considération que ψ représente maintenant la somme de l'énergie libre thermodynamique du mélange et du potentiel des forces extérieures et pourra donc dépendre de la hauteur h du vase. Le raisonnement du paragraphe 3 conduit alors aux relations

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\psi - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x}{V} \right)}{\partial V} \right)_{xh} = 0$$

et

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\psi - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x}{V} \right)}{\partial x} \right)_{Vh} = 0.$$

L'intégrale pourra donc être une fonction de h et on pourra écrire

$$\frac{\psi - \mu_1 (1-x) - \mu_2 x}{V} = -f(h).$$

Si nous désignons par ψ' l'énergie thermodynamique libre, on posera, lorsque l'on considère la surface ψ' pour poids constant du mélange,

$$\psi = \psi' + g h,$$

et les deux coefficients différentiels qui doivent être nuls donnent

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_{xh} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \psi'}{\partial V} \right)_x = \frac{\psi' + g h - \mu_1 - x(\mu_2 - \mu_1)}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{Vh} = \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V = \mu_2 - \mu_1$$

ou

$$\psi' + g h - V \left(\frac{\partial \psi'}{\partial V} \right)_x - x \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V = \mu_1$$

$$\psi' - V \left(\frac{\partial \psi'}{\partial V} \right)_x - x \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V = \mu_1 - g h.$$

Le nombre des phases qui peuvent coexister est donc aussi grand que celui des hauteurs différentes qui existent dans l'espace qu'occupe le mélange, c'est-à-dire, infini. Elles sont indiquées par les plans tangents, dont l'intersection avec le plan $\psi' x$ forme des droites parallèles à la direction invariable $\mu_2 - \mu_1$. Les distances, auxquelles ces plans coupent l'axe des ψ , diminuent de gh lorsque la hauteur du point de l'espace à laquelle la phase se rapporte augmente de h . Pour toutes les phases, μ_1 et μ_2 sont égaux, mais ces quantités ne désignent plus les segments de l'axe des ψ' coupés par les plans tangents.

En différentiant

$$\psi' + p V = \mu_1 + x(\mu_2 - \mu_1) - g h$$

on obtient

$$d\psi' + V dp = -p dV + (\mu_2 - \mu_1) dx - g dh$$

c'est-à-dire $V dp = -g dh$ ou $dp = -g dh$, équation connue de l'hydrostatique. Non seulement la pression mais aussi la composition du mélange sera différente pour les phases coexistantes. La relation entre les variations de x et de h se trouve comme il suit.

De $\mu_2 - \mu_1 = C$ on déduit

$$\frac{\partial (\mu_2 - \mu_1)}{\partial x_p} dx + \frac{\partial (\mu_2 - \mu_1)}{\partial p_x} dp = 0$$

ou

$$\frac{\partial (\mu_2 - \mu_1)}{\partial x_p} dx = + g dh \frac{\partial (\mu_2 - \mu_1)}{\partial p_x}.$$

Mais, comme

$$\mu_2 - \mu_1 = \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_p,$$

on a

$$\frac{\partial (\mu_2 - \mu_1)}{\partial x_p} = \frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial V^2}}.$$

De plus

$$\frac{\partial (\mu_2 - \mu_1)}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_p.$$

Donc :

$$\left\{ \frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial V^2}} \right\} dx = \frac{1}{V} g dh \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_p.$$

Comme V est égal à $\frac{1}{\rho}$, on aura

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_p,$$

par conséquent :

$$\left\{ \frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial V^2}} \right\} dx = - \frac{1}{\rho} g \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_p dh.$$

Pour les phases stables le premier membre est positif. Il en résulte $\left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) > 0$ lorsque $\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_p < 0$, et réciproquement.

Les propriétés indiquées par ces équations sont connues pour des mélanges tant gazeux que liquides. Mais au moyen de la surface ψ on pourrait encore déterminer numériquement

la composition d'un mélange, tel que l'eau et l'alcool, dans les couches de différentes hauteurs, lorsque le mélange est arrivé à l'état d'équilibre. Pour des gaz peu denses, on obtient la valeur que l'on calcule d'après la règle connue, qui consiste à considérer le mélange comme résultant de la superposition de deux gaz isolés et à égaler la pression du mélange à la somme des pressions des gaz composants.

Si, pour la solution de ce problème, on eût voulu se servir de la surface ψ' à nombre constant de molécules, en aurait dû poser

$$\psi = \psi' + [M_1 (1 - x) + M_2 x] gh.$$

On trouve alors que le plan tangent, au point qui représente la phase existant à la hauteur $h = 0$, coupe les deux axes ψ' à des distances $\mu_1 M_1$ et $\mu_2 M_2$ de leur origine. Pour les phases qui se présentent à la hauteur h , ces distances sont $\mu_1 M_1 - M_1 gh$ et $\mu_2 M_2 - M_2 gh$. De plus, dans ce cas on a

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V = \mu_2 M_2 - \mu_1 M_1 - (M_2 - M_1) gh,$$

d'où il résulte que $\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V + (M_2 - M_1) gh$ a une valeur constante.

Dans l'état gazeux du mélange la surface ψ' satisfait à la relation

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V = MRT \log \frac{x}{1-x}.$$

Donc, lorsque la pesanteur agit sur un mélange de deux gaz, la valeur $MRT \log \frac{x}{1-x} + (M_2 - M_1) gh$ devra être constante.

Désignons par x_0 la composition du mélange pour $h = 0$. On aura

$$MRT \log \frac{x_0}{1-x_0} \cdot \frac{1-x}{x} = (M_2 - M_1) gh$$

ou

$$\log \frac{x}{1-x} \frac{1-x_0}{x_0} = \frac{gh}{T} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right),$$

équation valable aussi bien lorsque $\frac{x}{1-x}$ exprime la composition en poids que lorsqu'il représente le rapport du nombre de molécules. Même en considérant que g , à la surface du soleil, a une valeur environ 28 plus forte qu'à la surface de la terre, il paraît peu probable que la dernière équation puisse se concilier avec l'hypothèse que les couches de l'atmosphère du soleil soient séparées aussi nettement que l'admet M. Brester dans sa récente étude sur les phénomènes que présente la surface de cet astre. On peut remarquer de plus, que la valeur élevée de la température devra compenser l'effet d'un accroissement d'attraction.

§ 16. Pour examiner, dans le cas le plus général, les conditions auxquelles doivent satisfaire les phases coexistantes d'un mélange de deux substances soumises à l'action de forces extérieures, nous désignerons, comme précédemment, par ψ' l'énergie thermodynamique libre d'une quantité $M_1 (1-x) + M_2 x$. L'énergie provenant des forces extérieures sera représentée par $M_1 (1-x) P_1 + M_2 x P_2$, où P_1 et P_2 expriment les potentiels de ces forces par unité de poids pour chacune des substances. Dans beaucoup de cas ces quantités seront égales, comme dans celui examiné au paragraphe précédent. Dans d'autres, comme lorsque les substances éprouvent des actions magnétiques, ou l'attraction des parois du vase, elles seront inégales. Toujours, cependant, elles pourront être regardées comme étant des fonctions des coordonnées α, β, γ des points où les actions extérieures agissent, de sorte qu'on peut poser $P_1 = \varphi_1 (\alpha, \beta, \gamma)$ $P_2 = \varphi_2 (\alpha, \beta, \gamma)$. La quantité ψ' ne dépend que de x et de V . En désignant de nouveau par ψ l'énergie libre totale du système, on aura

$$\psi = \psi' + M_1 (1-x) P_1 + M_2 x P_2$$

et il devra être satisfait à la condition que

$$\int \frac{\psi}{V} dk = \iiint \frac{\psi' + M_1 (1-x) P_2 + M_2 x P_2}{V} d\alpha d\beta d\gamma$$

est minimum, tandis que

$$\iiint \frac{M_1 (1-x)}{V} d\alpha d\beta d\gamma = C_1 \quad \text{et} \quad \iiint \frac{M_2 x}{V} d\alpha d\beta d\gamma = C_2.$$

Selon les règles du calcul des variations on pourra tenir compte de ces conditions accessoires en déterminant les conditions qui rendent minimum la valeur

$$\iiint \frac{\psi - \mu_1 M_1 (1-x) - \mu_2 M_2 x}{V} d\alpha d\beta d\gamma,$$

où μ_1 et μ_2 représentent deux nouvelles constantes. Le facteur de $d\alpha d\beta d\gamma$ est une fonction de x , V , α , β et γ . Mais ce ne sont que les coefficients différentiels par rapport à x et à V (α , β et γ étant supposés constants) qu'il faudra évaluer à zéro. On aura donc

$$\frac{\partial \left[\frac{\psi' - M_1 (1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{V} \right]}{\partial V_{x\alpha\beta\gamma}} = 0 \dots (I)$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial \left[\frac{\psi' - M_1 (1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{V} \right]}{\partial x_{V\alpha\beta\gamma}} = 0 \dots (II)$$

Il en résulte que la quantité

$$\frac{\psi' - M_1 (1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2)}{V}$$

ne devra dépendre ni de x ni de V , c'est-à-dire qu'on aura $\psi' - M_1 (1-x)(\mu_1 - P_1) - M_2 x(\mu_2 - P_2) = -Vf(\alpha, \beta, \gamma)$ tandis que d'après (I)

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial V} \right)_x = -f(\alpha, \beta, \gamma)$$

et par suite

$$p = f(\alpha, \beta, \gamma)$$

et d'après (II)

$$\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V = M_2 (\mu_2 - P_2) - M_1 (\mu_1 - P_1).$$

Le calcul des segments qu'un plan tangent à la surface ψ' coupe respectivement de l'axe des ψ' et d'un axe parallèle au point $x = 1$ et $V = 0$, savoir des valeurs $\psi' - x \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V$ — $V \left(\frac{\partial \psi'}{\partial V} \right)_x$ et $\psi' + (1 - x) \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V - V \left(\frac{\partial \psi'}{\partial V} \right)_x$, donne pour le premier de ces segments $M_1 (\mu_1 - P_1)$, pour le second $M_2 (\mu_2 - P_2)$. Si donc, pour un certain point de l'espace occupé par le mélange, on connaît la phase qui s'y présente, et que pour cette phase on construise le plan tangent à la surface ψ' , on trouvera la phase qui existe dans un point quelconque de cet espace en diminuant de $M_1 P_1$ et de $M_2 P_2$ les segments que ce plan tangent coupe des deux axes et en menant par les points ainsi déterminés un nouveau plan tangent à la surface ψ' . Le point de contact de ce dernier plan fera connaître la phase cherchée. Cette construction suppose qu'au premier point les potentiels P_1 et P_2 sont zéro. On trouve de cette manière aussi bien la quantité x qui exprime la composition du mélange, que la pression qu'il exerce. Analytiquement, cette propriété est exprimée par les équations

$$\psi' - x \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V + p V + M_1 P_1 = C_1 \dots \dots (III)$$

et

$$\psi' + (1 - x) \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V + p V + M_2 P_2 = C_2 \dots \dots (IV)$$

En différentiant l'équation (III) on obtient

$$d \psi' - \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V dx + p d V + V dp - x d \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V + M_1 d P_1 = 0.$$

Comme la somme des trois premiers termes est zéro et que $d \left(\frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)_V = - M_2 d P_2 + M_1 d P_1$, l'équation devient simplement

$$V dp = - \{ M_1 (1 - x) d P_1 + M_2 x d P_2 \} \dots (V)$$

d'où l'on peut déduire $\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha} \right)_{\beta \gamma}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \beta} \right)_{\alpha \gamma}$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_{\alpha \beta}$, c'est-à-dire les équations connues de l'hydrostatique.

De même on peut exprimer les variations de la composition, c'est-à dire les valeurs de dx en fonction des variations des coordonnées de l'espace, en développant $d\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_V$. On trouve (IV)

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2}-\frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}\right\}dx+\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p dp=-M_2 dP_2+M_1 dP_1..(VI)$$

Comme cas particulier, nous posons $P_1=0$. Les forces extérieures n'agissent donc que sur la seconde des deux substances. On a alors

$$V dp = -M_2 x dP_2$$

et

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2}-\frac{\left(\frac{\partial^2\psi'}{\partial x\partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi'}{\partial V^2}}\right\}dx=-M_2 dP_2\left\{1-\frac{x}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p\right\}...(VII)$$

Lorsque x est très petit, le facteur de dx se réduit à $\frac{MRT}{x(1-x)}$

et l'on peut poser

$$\frac{MRT dx}{x(1-x)} = -M_2 dP_2$$

ou

$$MRT \log \frac{x}{1-x} = K - M_2 P_2.$$

En éliminant dP_2 et en introduisant dp , on obtient la même valeur que celle de la pression osmotique, savoir

$$\frac{MRT dx}{x(1-x)} = \frac{V}{x} dp$$

ou

$$\Delta p = \frac{MRT \Delta x}{V}.$$

Cette équation peut se formuler ainsi:

„Lorsque, par l'action de forces extérieures sur une des matières qui composent un mélange, le degré de concentration

diffère en deux points contigus d'une quantité Δx , il en résultera une différence de pression, qui, — pour de faibles degrés de concentration, — sera égale à la pression qu'un nombre Δx de molécules exerceraient à l'état gazeux contre les parois d'un vase qui aurait le volume V .

§ 17. Si l'on compare la valeur de $\frac{dp}{dx}$ qui résulte de l'équation (VII), savoir

$$\left\{ \frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial V^2}} \right\} = \frac{dp}{dx} \left\{ \frac{V}{x} - \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_p \right\},$$

et la valeur de $\frac{dp'}{dx}$ trouvée antérieurement pour le cas où de deux phases coexistantes (état liquide et état gazeux) on passe à deux autres peu différentes des deux premières, valeur donnée par l'équation

$$\left\{ \frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x \partial V} \right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial V^2}} \right\} = \frac{dp'}{dx_1} \left\{ \frac{V_2 - V_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial V}{\partial x_1} \right)_p \right\} \quad ,$$

on trouve pour $x = x_1$,

$$\frac{dp}{dx_1} \left\{ \frac{V_1}{x_1} - \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p \right\} = \frac{dp'}{dx_1} \left\{ \frac{V_2 - V_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p \right\} \quad \text{.. (VIII)}$$

En posant $dx_1 = dx_1'$, on peut déduire de cette équation le rapport des pressions qui, dans chacun de ces cas, doivent être appliquées pour passer de l'un des degrés de concentration à l'autre.

L'équation se simplifie particulièrement lorsqu'on suppose x lui-même très petit. On obtient alors

$$V_1 dp = V_2 dp' \frac{x_1}{x_2 - x_1}.$$

Si la seconde substance est de telle nature qu'elle ne se présente pas dans la vapeur, x_2 sera zéro et l'équation devient

$$V_1 dp = - V_2 dp'$$

1) Voir les équations A, pag. 15.

où V_1 représente un volume liquide, V_2 un volume gazeux, $-\frac{dp'}{dx}$ étant l'abaissement de pression pour une quantité moléculaire, et $\frac{dp}{dx}$ la quantité expliquée plus haut.

Lorsque x est petit, la quantité $\frac{dp'}{dx}$ obtient une forme très simple. En effet, on peut alors poser

$$\frac{\partial^2 \psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi'}{\partial V^2}} = \frac{M R T}{x(1-x)}$$

ou

$$(x_2 - x_1) \frac{M R T}{x_1(1-x_1)} = \frac{dp'}{dx_1} V_2.$$

Mais, comme V_2 représente un volume gazeux et que $M R T = p' V_2$, on peut encore écrire :

$$p' \frac{x_2 - x_1}{x_1} = \frac{\partial p'}{\partial x_1}.$$

Si la seconde substance ne passe pas dans la vapeur et que par conséquent $x_2 = 0$, on aura

$$\frac{dp'}{dx} = -p'.$$

Cette équation exprime la règle connue pour l'abaissement de pression produit par des corps qui n'entrent pas dans la phase gazeuse :

„L'abaissement de pression pour un nombre Δx de molécules est $p \Delta x$.”

Mais on voit que, tant que x_2 n'est pas zéro, ou insensible par rapport à x_1 , la règle fait défaut ; — il peut même y avoir augmentation de pression au lieu d'abaissement.

Les considérations présentées plus haut permettent d'indiquer les circonstances qui détermineront si x_2 pourra être égal à zéro.

L'égalité de $\left(\frac{\partial \psi'}{\partial x}\right)_V$ pour les deux phases donne

$$\begin{aligned} M R T \log \frac{x_1}{1-x_1} + M R T \frac{\frac{db}{dx}}{V_1-b} - \frac{da}{dx} \frac{1}{V_1} = \\ = M R T \log \frac{x_2}{1-x_2} + \frac{M R T \frac{db}{dx}}{V_2-b} - \frac{da}{dx} \frac{1}{V_2} \end{aligned}$$

ou

$$M R T \log \frac{x_1}{1-x_1} \frac{1-x_2}{x_2} = \frac{da}{dx} \frac{1}{V_1} - M R T \frac{\frac{db}{dx}}{V_1-b}.$$

Pour que $\frac{x_1}{x_2}$ soit très grand, il faut que $\frac{da}{dx}$ ait une valeur positive très élevée ou que $a_{1,2}$ soit beaucoup plus grand que a_1 . Une valeur de x_2 rigoureusement égale à zéro est aussi peu compatible avec cette théorie, que le fait d'une substance qui ne se volatiliserait nullement serait incompatible avec les théories moléculaires proposées jusqu'ici.

§ 18. Les cas dans lesquels l'une des deux substances est sujette à la condition d'occuper, soit intégralement, soit en partie, une région déterminée de l'espace, tandis que l'autre substance peut se distribuer librement, selon les conditions de l'équilibre, dans l'espace entier, peuvent être traités dans cette théorie en laissant indéterminée l'une des deux conditions auxquelles doivent satisfaire les points où le plan tangent rencontre les deux axes des ψ . Soit la substance qui peut se déplacer librement par tout l'espace celle que nous désignons comme la première. Le segment que le plan tangent coupe du premier des axes de ψ , savoir $\mu_1 M_1$, devra alors être le même pour les deux parties de l'espace, tandis que $\mu_2 M_2$ peut avoir une valeur différente pour ces deux parties. Soient données la première phase et la composition de la seconde. On n'aura alors qu'à mener à la surface ψ un plan tangent tel, qu'il coupe du premier des axes de ψ un segment

égal à celui du plan tangent de la première phase, et dont, en outre, le point de contact avec la surface ait pour ordonnée la valeur x qui exprime la composition donnée. La position de ce plan indiquera alors combien la valeur de p devra différer de celle de la phase donnée.

Soit, pour la première phase, $x = 0$, et $p_1 - \Delta p$, la pression, cette dernière étant plus faible que la pression p_1 de la vapeur saturée de ce liquide. Désignons par A le segment coupé de l'axe ψ pour $x = 0$ et $\Delta p_1 = 0$. On aura alors pour la première phase,

$$M_1 \mu_1 = A - V_2 \Delta p_1.$$

Soit la seconde phase une phase liquide, pour laquelle $x = x_1$, et posons que la pression soit de Δp_2 supérieure à celle de la vapeur saturée du premier liquide, et que le volume soit V_1 .

De

$$V_1 \Delta p_2 = \Delta \mu_1 M_1 + x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

il résulte

$$\mu_1 M_1 = A + V_1 \Delta p_2 - x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

ou

$$V_1 \Delta p_2 + V_2 \Delta p_1 = x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1) \dots (A)$$

La valeur de $x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$ peut s'obtenir au moyen des deux équations qui se rapportent à la coexistence des états liquide et gazeux savoir, lorsque Δp est l'abaissement de pression,

$$- V_2 \Delta p = \Delta \mu_1 M_1 + x_2 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

et

$$- V_1 \Delta p = \Delta \mu_1 M_1 + x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1)$$

ou

$$(V_2 - V_1) \Delta p = (x_1 - x_2) \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_1),$$

et lorsque la deuxième substance ne se trouve pas mélangée à la vapeur :

$$(V_2 - V_1) \Delta p = x_1 \Delta (\mu_2 M_2 - \mu_1 M_2).$$

L'équation (A) devient ainsi

$$V_1 \Delta p_2 + V_2 \Delta p_1 = (V_2 - V_1) \Delta p$$

ou

$$V_1 (\Delta p_2 + \Delta p) = V_2 (\Delta p - \Delta p_1) \dots \dots (B)$$

Soit $\Delta p_1 = \Delta p$, on aura $\Delta p_2 = -\Delta p$; il n'y aura donc pas de différence de pression entre les deux parties de l'espace.

Soit $\Delta p_1 = 0$; dans ce cas

$$V_1 \Delta p_2 = (V_2 - V_1) \Delta p.$$

C'est ce qui arrive lorsque, à côté de la solution, il se trouve dans le reste de l'espace la substance dissolvante à l'état pur sous la pression de la vapeur saturée, soit comme liquide, soit comme vapeur. Cette quantité est „la pression osmotique” découverte par M. van 't Hoff.

Pour Δp_2 plus petit que $\frac{V_2 - V_1}{V_1} \Delta p$, mais cependant positif, il y aurait équilibre lorsque la première phase est une phase gazeuse dont la pression serait plus faible que celle de la vapeur saturée, mais plus grande que celle de la vapeur en présence de la solution libre.

L'équation (B) peut se mettre sous la forme

$$V_1 (\Delta p_2 + \Delta p_1) = (V_2 - V_1) (\Delta p - \Delta p_1).$$

Comme $\Delta p_2 + \Delta p_1$ exprime la différence de pression dans les deux parties de l'espace et $\Delta p - \Delta p_1$ l'excès de la pression dans la partie libre de l'espace sur la tension maximum de la solution, il en résulte que ces deux différences doivent varier dans la même proportion. Cependant on ne pourra conclure à cette dernière relation que tant que les différences restent faibles, car ce n'est que dans ces conditions que l'on pourra regarder V_2 comme invariable.

Appendice contenant quelques remarques
sur la marche de la courbe spinodale.

§ 19. L'équation de la projection de la courbe spinodale de la surface (ψ, x, V) est donnée par la condition :

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\right)_x - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2 = 0,$$

qui, dans nos suppositions, conduit à la relation suivante :

$$\left\{ \frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{V-b} \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \frac{MRT}{(V-b)^2} \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \right\} \\ \left\{ \frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right\} - \left\{ \frac{MRT}{(V-b)^2} \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{V^2} \frac{\partial a}{\partial x} \right\}^2 = 0 \quad (A)$$

ou $\left\{ \frac{MRT}{x(1-x)} + \frac{MRT}{V-b} \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \right\} \left\{ \frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right\} -$

$$\frac{2MRT}{(V-b)^2} \frac{1}{V^2} \frac{\partial b}{\partial x} \left[\frac{a}{V} \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial x} \right] - \frac{1}{V^4} \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2 = 0.$$

Pour $x=0$ et $x=1$, l'équation est satisfaite par les points pour lesquels on a en même temps :

$$\frac{MRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} = 0,$$

c'est-à-dire par les points d'inflexion des courbes ψ des substances isolées. On a déterminé ainsi quatre points situés sur l'axe des V et sur la droite parallèle à cet axe et située à la distance $x=1$.

Pour examiner si la courbe $V=b_x$ contiendra des points de la courbe spinodale, nous remarquons d'abord que cela ne pourra pas être le cas lorsque $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ diffère de zéro. Car, la seconde des équations A, multipliée par $(V-b)^3$, se réduirait pour $V=b$ à

$$M^2 R^2 T^2 \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = 0.$$

Si réellement, comme il est probable, dans le cas limite le

volume du mélange approche de celui des molécules, c'est-à-dire de $\{b_1(1-x) + b_2x\}$, $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ s'évanouira. Quant à l'expression de b_x à laquelle conduit la théorie pour des volumes étendus, savoir :

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{1.2}x(1-x) + b_2x^2,$$

elle peut s'écrire :

$$b_x = b_1(1-x) + b_2x + (2b_{1.2} - b_1 - b_2)x(1-x),$$

et l'on voit que $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ sera zéro, si l'on peut poser $2b_{1.2} = b_1 + b_2$.

Dans ce cas la question de savoir, si la courbe $V = b_x$ contient des points appartenant à la courbe spinodale, exige un examen spécial.

Multiplions par $(V - b)^2$ la seconde équation A et posons ensuite $V = b$; nous aurons :

$$\frac{MRT}{x(1-x)} - \frac{1}{b} \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{2}{b^2} \frac{\partial b}{\partial x} \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{2a}{b^3} \left(\frac{\partial b}{\partial x} \right)^2 = 0,$$

ou

$$\frac{MRT}{x(1-x)} = \frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}.$$

Les valeurs de x qui satisfont à cette équation indiquent les points où la courbe spinodale rencontre la droite $V = b$.

La condition que deux points d'intersection coïncident conduit à l'équation

$$b_x(1-2x) = 3x(1-x) \frac{\partial b_x}{\partial x},$$

ou

$$\left(\frac{x}{1-x} \right)^2 + 2 \frac{b_2 - b_1}{b_2} \frac{x}{1-x} - \frac{b_1}{b_2} = 0,$$

équation qui a une racine positive, savoir lorsque $b_2 > b_1$,

$$\frac{x}{1-x} = \frac{-(b_2 - b_1) + \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2}$$

ou

$$x = \frac{b_2 - \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2 - b_1} \text{ et } 1-x = \frac{-b_2 + \sqrt{b_1^2 + b_2^2 - b_1 b_2}}{b_2 - b_1}.$$

L'équation

$$\frac{MRT}{x(1-x)} = \frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}$$

se laisse encore ramener à la suivante

$$MRT = 2b_1^2 b_2^2 \left\{ \frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{1.2}}{b_1 b_2} \right\} \frac{x(1-x)}{b_x^3} \dots\dots (a)$$

Si l'on substitue dans le second membre la valeur de x qui correspond à la coïncidence des points d'intersection, l'équation donnera la valeur de T pour laquelle la courbe spinodale est tangente à la courbe $V=b$. Pour les valeurs plus faibles de T , il y aura intersection; pour les valeurs plus élevées le point de plissement et, par suite, le second pli ne se trouveront plus sur la surface ψ . Ainsi, dans le cas où $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ serait nul, il existe une température au-dessus de laquelle les deux substances se mélangeront complètement. Cette température, qu'on peut appeler „la température critique de mélange complet”, est le zéro absolu lorsque

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{1.2}}{b_1 b_2} \leq 0.$$

Si nous supposons

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - 2 \frac{a_{1.2}}{b_1 b_2} + k = 0,$$

où k est positif et peut descendre jusqu'à zéro, nous trouvons

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{a_{1.2} \pm \sqrt{a_{1.2}^2 - a_1(a_2 + k)}}{a_1}.$$

La plus faible valeur de $a_{1.2}$ qui permette un mélange complet à toute température est donc

$$a_{1.2} = \sqrt{a_1 a_2}.$$

On voit que, pour $2a_{1.2} < a_1 + a_2$, les deux substances pourront se mélanger complètement quelle que soit la température. Cependant, dès que $a_{1.2}$ tombe au-dessous de $\sqrt{a_1 a_2}$ le mélange ne peut être produit qu'au-dessus d'une certaine température.

§ 20. On peut assigner un sens assez simple à l'expression $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1.2}}{b_1 b_2}$. Considérons la surface de séparation de deux liquides non mélangés, sous le minimum absolu de volume. Les quantités $\frac{a_1}{b_1^2}$ et $\frac{a_2}{b_2^2}$ représentent alors les forces qui empêchent les molécules de passer à travers la surface de séparation, tandis que $2 \frac{a_{1.2}}{b_1 b_2}$ représente la force qui provoque le passage. Lorsqu'il n'y a pas de mouvement moléculaire, l'équation

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1.2}}{b_1 b_2} = 0$$

correspondra au cas d'équilibre de ces forces. Mais le plus faible mouvement moléculaire suffira pour produire le passage des molécules à travers la surface de séparation et, par conséquent, le mélange des liquides. Pour des valeurs positives de $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1.2}}{b_1 b_2}$ le mouvement moléculaire devra dépasser certaine mesure pour opérer le mélange. L'équation (a), ou

$$M R T = 2 b_1^2 b_2^2 \left(\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1.2}}{b_1 b_2} \right) f(b_1 b_2),$$

fait connaître la température qui correspond au mouvement moléculaire requis.

Cette équation admet encore une autre interprétation assez simple. La quantité $-\frac{a_x}{b_x}$ représente l'énergie potentielle que possède le mélange à son minimum absolu de volume. Pour les substances non mélangées, $-(1-x)\frac{a_1}{b_1}$ et $-x\frac{a_2}{b_2}$ représentent cette même quantité. Il en résulte que

$$-\frac{a_x}{b_x} + (1-x)\frac{a_1}{b_1} + x\frac{a_2}{b_2}$$

exprime l'accroissement de l'énergie potentielle produit par la mixtion. Si elle est négative la mixtion s'opérera d'elle-

même, sans intervention du mouvement moléculaire, c'est-à-dire à toute température quelque basse qu'elle soit.

Comme

$$\frac{a_x}{b_x} = \frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{1.2}x(1-x) + a_2x^2}{b_1(1-x) + b_2x} =$$

$$(1-x)\frac{a_1}{b_1} + x\frac{a_2}{b_2} + \frac{x(1-x)}{b_1(1-x) + b_2x} \left\{ \frac{2a_{1.2}}{b_1b_2} - \frac{a_1}{b_1^2} - \frac{a_2}{b_2^2} \right\} b_1b_2,$$

le dernier terme du dernier membre de cette équation est la perte d'énergie qui résulte de la mixtion des deux substances.

Une valeur positive de $\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{1.2}}{b_1b_2}$ indique ainsi que le mélange se forme avec accroissement d'énergie potentielle; il doit donc être provoqué par le mouvement moléculaire dû à la température dont l'équation (a) fait connaître la limite inférieure. Il sera superflu de remarquer que les considérations qui précèdent se rapportent à la formation d'un mélange complet; à toute température devra naître un mélange partiel.

§ 21. Quand on peut égaler à zéro la deuxième dérivée de b par rapport à x , l'équation de la courbe spinodale peut s'écrire comme il suit:

$$MRTV^3 - 2a(V-b)^2 = \frac{\frac{x(1-x)}{2a} \left(V \frac{\partial a}{\partial x} - 2a \frac{\partial b}{\partial x} \right)^2}{1 - \frac{x(1-x)}{2aMRTV} \left(2a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)^2 \right)} \quad ..(1)$$

Le facteur du dénominateur $2a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)^2$ a une valeur qui est indépendante de x , savoir $4(a_1a_2 - a_{1.2}^2)$. Dans le cas particulier où $a_1a_2 = a_{1.2}^2$ l'équation (1) est du troisième degré par rapport à V . Des trois valeurs de V qui correspondent ainsi à des valeurs données de x et de T il y en a une cependant qui est située en dehors de la surface ψ , parce qu'elle donne $V < b$. En posant $x = 0$ ou $x = 1$, c'est-à-dire en égalant à zéro le premier membre de l'équation, on obtient pour une substance unique non dédoublable trois valeurs de

V qui rendent zéro le coefficient $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$. Une de ces valeurs est réelle mais $< b$ et ne se s'applique par conséquent pas à un cas réalisable. Les deux autres sont réelles pour des températures inférieures à la température critique de la substance, imaginaires pour les températures plus élevées. ¹⁾ Les racines réelles de l'équation (1) sont situées en dehors de celles de l'équation qu'on obtient lorsque le second membre s'évanouit; elles le sont d'autant plus que ce dernier augmente. Nulle pour $x=0$ et $x=1$, la valeur de ce second membre atteindra vers le milieu du champ un maximum, qui cependant ne coïncidera pas avec $x=\frac{1}{2}$.

Pour $a_1 a_2 < a_{1,2}^2$ l'équation en V sera du quatrième degré, mais la nouvelle racine est négative et n'offre donc aucun sens pour le problème qui nous occupe. Comme le dénominateur du second membre a une valeur > 1 , les deux branches de la courbe binodale se sont rapprochées; en d'autres termes, elles s'éloignent moins des deux branches formées par les projections des points d'inflexion des sections de la surface perpendiculaires à l'axe des x . Donc, dans ce cas, les deux branches de la courbe binodale forment deux courbes qui traversent le champ sans présenter des inflexions très prononcées vers le côté des faibles volumes. Il en résulte que la surface ne présentera qu'un seul pli.

Lorsque, au contraire, $a_1 a_2 > a_{1,2}^2$, et que par conséquent le second terme du dénominateur reste négatif en vertu de son signe, le second membre de l'équation (1) peut obtenir une valeur élevée et les deux branches pourront s'écarter considérablement. L'écart se prononcera surtout du côté des faibles volumes, la courbe spinodale pourra couper la droite $V=b$, et alors le second pli se présente nécessairement.

Quoique, ainsi, le signe qu'obtient la valeur $a_1 a_2 - a_{1,2}^2$ paraisse être d'une influence prépondérante sur la configura-

¹⁾ La température critique d'une substance unique est, d'après nos notations, déterminée par la condition: $MRT = \frac{3}{2} \frac{a_x}{b_x}$.

tion de la surface et que, par exemple, le nombre des racines $V > 0$ de l'équation du quatrième degré en V varie selon la valeur de ce binôme, un examen plus approfondi fait voir que, pour les branches de la courbe binodale projetée sur le plan x V , qui peuvent nous intéresser au point de vue pratique parce qu'elles sont les projections de points réels de la surface ψ ,

le signe de $\frac{\partial^2 \frac{a}{b}}{\partial x^2}$ offre un indice encore plus important.

Pour les températures très basses et lorsqu'on a $a_1 a_1 > a_{1.2}^2$, il peut exister entre les deux branches nommées une courbe fermée, qui indique les points au-dessus desquels la surface est concave dans tous les sens.

Dès que la température dépasse la température critique de l'une des deux substances, la courbe spinodale n'embrasse plus toute la largeur du champ; on peut trouver ses limites extrêmes en cherchant les points pour lesquels l'équation (1) donne

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T = \infty.$$

Les observations consignées à la page 143 de mon écrit „*Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes* ¹⁾ peuvent s'expliquer par l'examen de la marche que la courbe binodale présente dans ce cas. Il apparaît alors que les deux plis que nous avons distingués dans la surface doivent, par rapport à leur mode de formation, être considérés d'une autre manière. Lorsque la température critique du mélange

¹⁾ Ces observations se rapportent à un mélange de 9 volumes d'acide carbonique et un volume d'air atmosphérique. La température critique de ce mélange était 25° C, la pression critique de 77,5 atmosphères. En continuant de diminuer le volume, la pression augmenta et à 95 atmosphères le mélange était redevenu homogène. On trouva les valeurs correspondantes 20°,4, 72 atmosphères, 103 atmosphères. Le mélange était encore homogène à 19°,2 et 106 atmosphères et à 2° et 145 atmosphères.

Un mélange de 7 volumes d'acide carbonique et 3 volumes d'acide chlorhydrique donna les résultats suivants:

(déterminée par la valeur de $\frac{a}{b}$) diminue régulièrement depuis celle de l'une des substances jusqu'à celle de l'autre, ils se forment comme il suit. Soit $T_{k_2} > T_{k_1}$. Pour une valeur de T peu inférieure à T_{k_2} , il s'est formé pour $V = 3b_1$ un pli dont le point de plissement, lorsque la température continue à baisser, non seulement se déplace dans la direction du pli, mais de plus, dans le cas par exemple d'un mélange de CO_2 et ClH , dévie vers le côté des petits volumes.

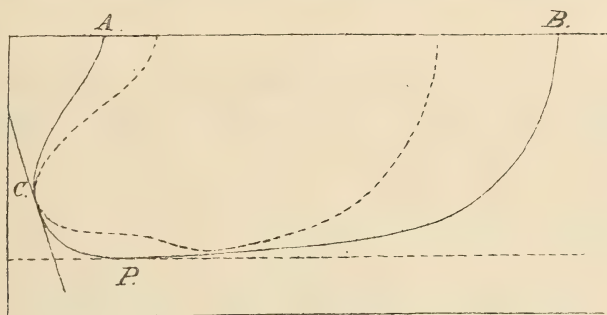


Fig. 5

Dans la figure 5 la courbe tirée en plein est la courbe binodale, la courbe ponctuée la courbe spinodale pour une température qui commence à approcher de la valeur T_{k_1} . Dans ce cas également, on peut trouver les phases coexistantes en menant chaque fois un plan bitangent. Les points A et B

 Température critique = $31^{\circ},7$.

Pression critique = 90 atm.

condensation.

homogénéité.

 $t = 22,5$
 $p = 69$

115

 $t = 0$.

 $p = 39$

150.

Dans l'écrit cité (voir la note, page 4) M. van der Waals remarque qu'en faisant ces expériences il n'avait pas connaissance de celles de M. Cailletet (*Comptes Rendus* XC, p. 210—211). M. Cailletet, opérant sur un mélange de 5 volumes d'acide carbonique et un volume d'air atmosphérique, a trouvé:

 $t = 5^{\circ},5$
 10°
 13°
 18°
 19°
 $p = 132$

124

120

113

110.

forment la première paire de points conjugués. Mais, tandis que du côté de A les points qui se succèdent restent rapprochés, ceux du côté de B s'écartent bientôt sensiblement. Des deux côtés les points se rencontrent en C . Au point P , où la tangente de la courbe binodale est parallèle à l'axe des volumes, est située la limite pour les mélanges qui, à la température adoptée, peuvent présenter deux phases différentes. Le point P représente la phase que l'on considère comme l'état critique du mélange. Mais cette température ne satisfait aucunement à la valeur $\frac{3}{2} \gamma \frac{a}{b}$. Pour cette dernière valeur

le point P pourrait même tomber dans la région des états labiles. Le point P se détermine en introduisant dans l'équation

$$\frac{dp}{dx} \left\{ \frac{V_2 - V_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p \right\} > 0$$

la condition que $\frac{V_2 - V_1}{x_2 - x_1} = \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} \right)_p$, d'où $\frac{dp}{dx_2} = \infty$.

Mais, soit à cette température, soit à une température plus basse, dans le voisinage de P , ils s'est déjà produit une déviation latérale, et, déjà avant que la température ait baissé jusqu'à T_k , le point de plissement s'est montré sur la première courbe binodale. La configuration qui, pour des températures très-basses, présente la forme d'un seul pli est en réalité un pli double, tandis que le second pli ne constitue qu'une partie du premier.

Lorsque $\frac{a}{b}$ offre une valeur maximum ou minimum, le cas devient encore plus compliqué. Il peut arriver alors que la courbe binodale soit séparée en deux parties distinctes.

A CORRIGER :

page 15, première formule A, $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_2^1}$ lisez : $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2}$.

„ 29 Lorsque $\frac{dp}{dx_2}$ est positif, lisez : Lorsque $\frac{dp}{dx_1}$ est positif.

SUR LES POINTS DE PLISSEMENT,

PAR

D. J. KORTEWEG. ¹⁾

(Avec une planche).

Dans le présent travail j'ai essayé de faire la monographie de certains points singuliers des surfaces, comparables, sous maints rapports, aux points d'inflexion des courbes. De même que ceux-ci chez les courbes d'ordre donné, les points dont il va être parlé se rencontrent, chez les surfaces d'ordre donné, d'une manière générale et en nombre déterminé; et de même que les points d'inflexion sont situés sur la courbe de Hesse, les points en question appartiennent à la surface de Hesse. Ils possèdent en outre une propriété qui est analogue à la propriété principale des points d'inflexion, à savoir, qu'on peut faire passer par eux une tangente ayant avec la surface un contact d'un ordre supérieur à l'ordre le plus élevé du contact des tangentes menées par un point arbitraire.

Ces points singuliers, pour lesquels je propose le nom de *points de plissement* ²⁾, ont encore gagné en intérêt dans les

¹⁾ Traduit des *Wiener Sitzungsber.* Bd. 98, Juillet 1889.

²⁾ Dans les ouvrages sur la Géométrie de l'espace, ces points n'ont généralement pas reçu jusqu'ici de dénomination spéciale: tel est le cas, par exemple, pour le traité de Salmon-Fiedler, *Analytische Geometrie des Raumes*, 3 Auflage, 9 Capitel, et pour les Mémoires de Cayley qui y sont cités. Postérieurement, Maxwell (voir J. Clerk Maxwell, *Theory of Heat*, 9^e édition, 1888, Chapter XII, p. 205) a employé pour ces points le nom de *tacnodalpoint*, rappelant, sans contredit, l'une de leurs propriétés caractéristiques. Néanmoins, le nom de »point de plissement" (en angl. *plaitpoint*

derniers temps, parce que leur apparition sur les surfaces thermodynamiques a une importante signification physique ¹⁾. On les définit ordinairement comme points communs à la courbe spinodale (courbe des points auxquels la courbure de la surface est nulle) et à la courbe flecnodale (courbe des points de contact des tangentes ayant avec la surface un contact du troisième ordre), on sait qu'en eux se touchent ces deux courbes et la courbe connodale (courbe des points de contact des plans bitangents) ²⁾ on connaît aussi leur nombre sur une surface d'ordre donné ³⁾; mais, à ma connaissance, ils n'ont encore été étudiés sous aucun autre rapport. Combler cette lacune, tel est le but de mon travail, qui sera divisé en deux parties.

La première Section commence par l'examen de la configuration d'une surface au voisinage d'un point de plissement,

en allem. *Faltenpunkt*, en holl. *plooipunt*) me paraît indiquer encore mieux la nature des points dont il s'agit. Dans un mémoire que je publierai plus tard, je me propose (comparez § 27 de ce mémoire-ci) de montrer, en effet, à quel point la production, l'effacement et la confluence des plis d'une surface en voie de déformation continue est régie par l'apparition, la disparition et la coïncidence de ses points de plissement, et comment la configuration tout entière des plis dépend du nombre et de la nature des points de plissement qui doivent apparaître lors de la formation de ces plis sur une surface primitivement uniconvexe. Au reste, la circonstance qu'à l'origine de chaque pli (qu'on songe, par exemple, au jet d'une draperie) se trouve un point de plissement, suffit déjà, à mon avis pour justifier la dénomination choisie. Le nom de »points asymptotiques», donné, dans les publications relatives aux surfaces du troisième degré, aux points de plissement qui se produisent sur ces surfaces, ne me semble pas à recommander.

1) Sur la signification des points de plissement des surfaces thermodynamiques, voyez Maxwell, *Theory of Heat*, loc. cit., ainsi que le Mémoire de M. van der Waals, *Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes*, dans le présent volume des *Archives néerlandaises*. Chez les surfaces thermodynamiques considérées dans ce dernier travail, la température joue le rôle de paramètre variable, et il se peut donc que les points exceptionnels du premier ordre, dont il sera question ici au § 13, se réalisent sur de pareilles surfaces

2) La courbe binodale du mémoire précédent.

3) Salmon-Fiedler, *Analytische Geometrie des Raumes*, 3. Aufl., IX. Capitel, § 476.

point que je définis d'une manière un peu différente de celle mentionnée ci-dessus. L'étude de cette configuration conduit alors d'elle-même à une division des points de plissement en deux espèces principales, auxquelles se rattachent encore deux cas particuliers, où les considérations générales perdent en partie leur validité et qui, comme on le reconnaît plus loin, ont rapport à des points de plissement doubles.

Dans la seconde Section est exposée une méthode générale pour explorer la manière dont les points singuliers se comportent sur une surface qui se transforme peu à peu. Au moyen de cette méthode, — susceptible, je crois, de s'appliquer aussi avec fruit à l'étude d'autres points singuliers, — est alors développée la théorie de l'apparition et de la disparition des points de plissement d'une surface en voie de déformation continue.

PREMIÈRE SECTION.

Définition.

1. Lorsqu'un plan bitangent se meut sur la surface qu'il touche doublement, il peut arriver que les deux points de contact viennent à coïncider. J'appelle point de plissement le point de la surface où cette coïncidence se produit.

Il est facile de démontrer qu'un pareil point de plissement doit se trouver tant sur la courbe spinodale que sur la courbe flecnodale. A cet effet, représentons-nous le plan bitangent un instant avant qu'il atteigne la position où les deux points de contact coïncident, et admettons provisoirement que ces deux points soient situés sur une partie de la surface où la courbure est positive; sur l'intersection de la surface et du plan tangent, les deux points de contact *A* et *B* se présentent alors comme des points isolés, voisins l'un de l'autre. Si maintenant le plan tangent, tout en restant parallèle

à lui-même, est légèrement déplacé, de manière à ce qu'il coupe la surface, la courbe d'intersection montrera deux branches fermées isolées, qui toutefois conflueront en un point double C si le déplacement continue. En ce point double, le plan mobile est redevenu plan tangent (simple), et le point C se trouve donc nécessairement sur la partie de la surface qui est à courbure négative, de sorte que la courbe spinodale doit passer entre les points C et A , ainsi qu'entre C et B ; maintenant au point de plissement tous les trois points se confondent, et il est par conséquent situé sur la courbe spinodale.

D'un autre côté, la droite AB , qui a quatre points communs avec la surface, devenant au point de plissement tangente à cette surface y aura un contact de troisième ordre. On voit donc que le point de plissement appartient aussi à la courbe flectodale.

Dans le cas où la surface est de courbure négative en A et en B , ou bien (ce qui ne peut arriver que très exceptionnellement) courbée de manière différente en ces deux points, la démonstration, pour rester valable, n'a à subir qu'un changement tout indiqué.

Equation de la surface au voisinage d'un point de plissement.

2. Pour étudier la conformation d'une surface au voisinage d'un point quelconque, on peut écrire son équation sous la forme générale suivante ¹⁾:

$$z = a_1 + b_1x + b_2y + c_1x^2 + c_2xy + c_3y^2 + d_1x^3 + d_2x^2y + \dots \quad 1)$$

Si le point en question est un point de plissement, qu'on le choisisse pour origine des coordonnées, et qu'on prenne en outre pour axe des y la tangente ayant avec la surface un contact du troisième ordre, et pour plan xy le plan tangent, on aura l'équation plus simple

$$z = c_1x^2 + d_1x^3 + d_2x^2y + d_3xy^2 + c_1x_4 + \dots, \quad \dots 2)$$

¹⁾ Sur les avantages de la notation adoptée ici pour les coefficients, voyez § 8, note 2.

car, outre a_1, b_1, b_2, c_3, d_4 , il faut aussi que c_2 soit nul, vu que le point de plissement se trouve sur la spinodale et qu'on a par conséquent $4c_1c_3 = c_2^2$.

Dans cette équation nous changeons maintenant l'ordre des termes, et mettons en tête ceux par rapport auxquels, au voisinage de l'origine, tous les autres peuvent être négligés dans une première approximation. Ce sont les trois termes c_1x^2, d_3xy, e_5y^4 , qui peuvent être éventuellement du même ordre de grandeur, à savoir lorsque x est de l'ordre y^2 . Cette dernière supposition admise, nous obtenons la série suivante :

$$z = [c_1x^2 + d_3xy^2 + e_5y^4] + [d_2x^2y + e_4xy^3 + f_6y^5] + \\ + [d_1x^3 + e_3x^2y^2 + f_5xy^4 + g_7y^6] + \dots \quad \dots 3)$$

où les termes compris entre crochets sont du même ordre de grandeur. En tout cas du reste, même quand l'hypothèse en question n'est pas réalisée, la forme d'une surface au voisinage d'un point de plissement peut être étudiée au moyen de l'équation

$$z = c_1x^2 + d_3xy^2 + e_5y^4, \quad \dots 4)$$

car tous les autres termes peuvent toujours être négligés par rapport à l'un ou l'autre des trois termes en question.

La seule considération de l'intersection de la surface avec son plan tangent amène alors à diviser les points de plissement en deux espèces principales, suivant qu'on a $4c_1e_5 - d_3^2 \geq 0$, c'est-à-dire, suivant que la section tangentielle possède des branches réelles ou imaginaires.

Les points de plissement de première espèce, $4c_1e_5 - d_3^2 > 0$, et leur indicatrice du quatrième ordre.

3. Aux points de plissement de cette espèce, la section tangentielle consiste en un point isolé à tangente réelle. Les intersections avec des plans $z = z_0$ ont la forme représentée dans

la fig. 1 (Pl. I), ¹⁾, comme on le reconnaît le mieux en résolvant l'équation 4) par rapport à x . On trouve ainsi :

$$x = -\frac{d_3}{2c_1} y^2 \pm \sqrt{\frac{z_0}{c_1} - \frac{4c_1 e_5 - d_3^2}{4c_1^2} y^4} \dots 5)$$

Il est à remarquer que le rayon de courbure de la courbe aux points C et D est égal, en grandeur et en direction, à celui du diamètre parabolique $\left(x = -\frac{d_3}{2c_1} y^2\right)$ en O . Il y a toujours deux points d'inflexion réels ²⁾ A_1 et A_2 , ainsi qu'une tangente double $K_1 K_2$; pour $d_3 = 0$, les points K_1, K_2, A_1 et A_2 viennent se confondre avec le point C , puis, quand d_3 change de signe, ils disparaissent à ce côté de la courbe, tandis qu'à l'autre côté apparaissent, en D , des points analogues.

1) Pour le dessin de la courbe, on a pris des coordonnées orthogonales et supposé que c_1 et d_3 , par conséquent aussi e_5 (à cause de $4c_1 e_5 - d_3^2 > 0$), sont positifs. Cela est permis parce que l'on peut encore choisir librement l'axe des x dans le plan des xy , comme aussi l'axe des z dans l'espace.

2) La discussion des points d'inflexion, qui d'ailleurs ne présente pas d'autre intérêt que celui du tracé exact de l'indicatrice, se fait de la manière la plus simple en élevant au carré, puis différentiant par rapport à y^4 , le second terme de l'expression de $\frac{d^2 x}{dy^2}$:

$$\frac{d^2 x}{dy^4} = -\frac{d_3}{c_1} \mp \frac{(4c_1 e_5 - d_3^2) y^2 \left(\frac{3z_0}{c_1} - \frac{4c_1 e_5 - d_3^2}{4c_1^2} y^4 \right)}{2c_1^2 \left(\frac{z_0}{c_1} - \frac{4c_1 e_5 - d_3^2}{4c_1^2} y^4 \right)^{\frac{3}{2}}}.$$

On obtient ainsi :

$$\frac{3(4c_1 e_5 - d_3^2)^2 z_0}{4c_1^3} \left(\frac{z_0}{c_1} + \frac{4c_1 e_5 - d_3^2}{4c_1^2} y^4 \right) \left(\frac{3z_0}{c_1} - \frac{4c_1 e_5 - d_3^2}{4c_1^2} y^4 \right) \cdot \left(\frac{z_0}{c_1} - \frac{4c_1 e_5 - d_3^2}{4c_1^2} y^4 \right)^{-\frac{5}{2}}.$$

Ce terme dans le cas en question, croît donc d'une manière continue avec y^4 , depuis la valeur zéro (pour $y^4 = 0$) jusqu'à la valeur ∞ (pour

$y^4 = \frac{4c_1 z_0}{4c_1 e_5 - d_3^2}$; il ne devient donc qu'une seule fois égal au premier

terme $\frac{d_3}{c_1}$.

Pour notre étude les deux points K_1 et K_2 ont de l'importance, car il est facile de voir que, comme points de la surface représentée par l'équation 4), ils possèdent un plan tangent commun. Pour ces points, qui appartiennent ainsi à la connodale, on a :

$$\frac{dx}{dy} = -\frac{d_3}{c_1} y \mp \frac{(4c_1 e_5 - d_3^2) y^3}{2 c_1^2 \sqrt{\frac{z_0}{c_1} - \frac{4c_1 e_5 - d_3^2}{4c_1^2} y^4}} = 0$$

par conséquent :

$$y_{K_1} = y_{K_2} = \sqrt[4]{\frac{d_3^2 z_0}{e_5 (4c_1 e_5 - d_3^2)}}; \\ x_{K_1} = x_{K_2} = -2 \sqrt{\frac{e_5 z_0}{4 c_1 e_5 - d_3^2}} \quad \dots 7)$$

et pour l'équation de la connodale on trouve, en éliminant z_0 :

$$x = -\frac{2 e_5}{d_3} y^2. \quad \dots 8)$$

Pour l'équation de la spinodale :

$$\frac{\delta^2 z}{\delta x^2} \cdot \frac{\delta^2 z}{\delta y^2} - \left(\frac{\delta^2 z}{\delta x \delta y} \right)^2 = 0 \quad \dots 9)$$

on obtient

$$x = -\frac{6 c_1 e_5 - d_3^2}{c_1 d_3} y^2. \quad \dots 10)$$

Comme on a $4 c_1 e_5 - d_3^2 > 0$, la concavité de cette courbe est toujours tournée du même côté que celle de la connodale. De ce côté, la surface est donc de courbure négative car sur l'axe des x on a $\frac{\delta^2 z}{\delta x^2} \cdot \frac{\delta^2 z}{\delta y^2} - \left(\frac{\delta^2 z}{\delta x \delta y} \right)^2 = 4 c_1 d_3 x$. La connodale possède d'ailleurs le rayon de courbure le plus grand; on a, en effet :

$$\frac{d_3}{e_5} - \frac{2 c_1 d_3}{6 c_1 e_5 - d_3^2} = \frac{(4 c_1 e_5 - d_3^2) d_3}{e_5 (6 c_1 e_5 - d_3^2)},$$

quantité qui est positive, lorsque $\frac{d_3}{e_5}$ est positif. Les points de contact conjugués, K_1 et K_2 , se trouvent donc toujours sur la partie à courbure positive.

Si l'on considère, enfin, que lors du décroissement de la valeur de z_0 l'indicatrice, pendant qu'elle se contracte en un point isolé à tangente réelle, devient relativement de plus en plus mince dans la direction de l'axe des x , la fig. 1, où, comme dans toutes les autres figures, le côté de la spinodale qui est tourné vers la partie à courbure négative de la surface est indiqué par des hachures, donnera une idée de la forme d'une surface au voisinage d'un de ses points de plissement de la première espèce. (Comp. aussi la fig. perspective 4).

Cette représentation cesse toutefois d'être satisfaisante dans le cas de $d_3 = 0$. L'intersection $z = z_0$ devient alors symétrique des deux côtés, les points d'inflexion et les points de la connodale se sont réunis au point C , et ce que sont devenues les courbes connodale et spinodale, il est difficile de le découvrir sans examen particulier. Nous serons donc obligés de revenir sur ce cas. (Voir § 10).

Les points de plissement de seconde espèce, $4c_1e_5 - d_3^2 < 0$.

4. Aux points de plissement de seconde espèce la section tangentielle, est composée de deux courbes qui se touchent et dont les courbures sont tournées dans le même sens ou en sens opposé, suivant que $\frac{e_5}{c_1} \gtrless 0$. Les intersections $z = z_0$ possèdent des branches infinies, qui se rapprochent asymptotiquement de ces courbes. La fig. 2 représente une pareille intersection pour le cas $\frac{e_5}{c_1} < 0$; c_1 , d_3 sont de nouveau supposés positifs, et par conséquent e_5 négatif; z_0 , en outre, est pris positif. La section tangentielle asymptotique a été pointillée.

L'équation 5) s'écrit maintenant:

$$x = - \frac{d_3}{2c_1} y^2 \pm \sqrt{\frac{z_0}{c_1} + \frac{d_3^2 - 4c_1e_5}{4c_1^2} y^4}. \quad \dots 11)$$

Lorsque z_0 est positif, la courbe se compose donc de deux branches, l'une à droite et l'autre à gauche de la ligne médiane $\left(x = - \frac{d_3}{2c_1} y^2\right)$. Dans notre figure, la branche de droite présente deux points d'inflexion A_1 et A_2 ¹⁾ et une bitangente K_1K_2 . La spinodale (équation 10) et la connodale (équation 8) tournent toutes deux leur concavité à droite, tandis que la connodale possède le rayon de courbure le plus grand. La partie de la surface dont la courbure est positive se trouve à droite. Les points de contact conjugués sont toujours situés sur la partie à courbure négative (Comp. aussi la fig. perspective 5).

Les intersections avec des plans pour lesquels z_0 est négatif offrent peu d'intérêt. Elles se composent d'une branche supérieure et d'une branche inférieure, l'une et l'autre pourvues de deux points d'inflexion réels ²⁾, et sans tangente double.

1) Pour se convaincre qu'il ne se produit que deux points d'inflexion réels, on n'a qu'à considérer de nouveau le second terme de l'expression de $\frac{d^2x}{dy^2}$. Ce terme, abstraction faite du signe, croît ici d'une manière continue avec y^4 , jusqu'à ce que, pour $y^4 = \frac{4c_1z_0}{d_3^2 - 4c_1e_5}$, il atteigne la valeur maximum $\frac{\sqrt{2(d_3^2 - 4c_1e_5)}}{c_1}$, qui surpasse ici, vu que e_5 est négatif, la valeur du premier terme $\frac{d_3}{c_1}$. Lors d'un accroissement ultérieur de y^4 , le second terme décroît régulièrement jusqu'à la valeur limite $\frac{\sqrt{d_3^2 - 4c_1e_5}}{c_1} > \frac{d_3}{c_1}$. Il ne redevient donc plus égal au premier terme.

2) Cela résulte de ce que le second terme de $\frac{d^2x}{dy^2}$, d'abord (pour $y^4 = \frac{4c_1z_0}{4c_1e_5 - d_3^2}$) infiniment grand, décroît continûment, jusqu'à ce que pour $y^4 = \frac{12c_1z_0}{4c_1e_5 - d_3^2}$ il atteigne la valeur minimum zéro, après quoi il

5. Lorsque $\frac{e_5}{c_1}$ est positif, les deux branches de la section tangentielle, ainsi que la ligne médiane, se trouvent du même côté, du côté gauche dans notre figure 3, où c_1 et d_3 sont pris positifs.

Les sections $z = z_0$ peuvent pour z_0 positif, cas où elles ont encore une branche gauche et une branche droite, ou bien présenter sur la branche droite quatre points d'inflexion, ou bien n'en présenter aucun ¹⁾, mais constamment elles sont dépourvues de tangente double. Pour z_0 négatif, au contraire, ces sections, qui alors sont composées d'une branche supérieure et d'une branche inférieure, possèdent toujours une bitangente K_1, K_2 , raison pour laquelle, dans notre figure, nous avons représenté une section de ce genre ²⁾.

La courbe spinodale tourne son côté concave, suivant les circonstances ($d_3^2 \gtrless 6 c_1 e_5$), à gauche ou à droite, mais elle reste toujours à droite de la courbe connodale courbée à gauche, qui par conséquent se trouve toujours sur la partie à courbure négative de la surface ³⁾. (Comp. la fig. perspective 6.)

croît de nouveau jusqu'à la valeur limite $\sqrt{\frac{d_3^2 - 4 c_1 e_5}{c_1}} > \frac{d_3}{c_1}$. Il devient donc deux fois égal au premier terme, et comme le signe change au passage par la valeur zéro, le premier point d'inflexion est situé à gauche de la ligne médiane, le second à droite.

1) Suivant que la valeur maximum $\sqrt{\frac{2(d_3^2 - 4 c_1 e_5)}{c_1}} \gtrless \frac{d_3}{e_1}$, c'est-à-dire $d_3^2 \gtrless 8 c_1 e_5$.

2) Chacune des deux branches possède à son côté gauche un point d'inflexion, car, lorsque y^4 croît, le second terme de l'expression de $\frac{d^2 x}{dy^2}$ décroît continûment, depuis ∞ jusqu'à une valeur limite $< \frac{d_3}{c_1}$.

3) On pourrait croire que $e_5 = 0$ constitue, tout comme $d_3 = 0$, un cas exceptionnel, vu que les points K_1 et K_2 s'éloignent alors à l'infini. Mais, en tenant compte des termes d'ordre supérieur, on reconnaît que la seule singularité est celle-ci: que la connodale possède un point d'inflexion à l'origine (voir § 8).

6. Une représentation perspective de la forme d'une surface au voisinage d'un point de plissement est donnée dans les figures 4, 5 et 6. La première représente une surface à point de plissement de première espèce, les deux autres montrent des surfaces à points de plissement de la seconde espèce; dans ces deux dernières, nous avons donc pu donner aussi l'intersection de la surface avec le plan tangent du point de plissement. Dans toutes, la courbe connodale a été tracée et la courbe spinodale a reçu des hachures. Les différences essentielles de ces deux espèces de surfaces, savoir la nature différente de la section tangentielle et la situation différente de la courbe connodale (sur la partie à courbure positive pour les points de plissement de la première espèce, sur la partie à courbure négative pour ceux de la seconde), sont rendues sensibles aux yeux par ces figures.

La courbe flecnodale en première approximation.

7. Si l'on place au point x, y, z de la surface l'origine d'un nouveau système de coordonnées parallèles, la nouvelle équation de la surface devient:

$$x' = \frac{\partial z}{\partial x} \cdot x' + \frac{\partial z}{\partial y} y' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} x'^2 + 2 \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} x' y' + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} y'^2 \right) + \dots \dots 12)$$

En supposant ensuite que le point x, y, z appartienne à la courbe flecnodale, il doit y avoir sur son plan tangent

$$z' = \frac{\partial z}{\partial x} x' + \frac{\partial z}{\partial y} y' \text{ une droite } x' = m y' \text{ ayant avec la surface}$$

un contact du troisième ordre. Cela exige:

$$m^2 \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + 2m \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = 0 \quad \dots 13)$$

$$m^3 \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} + 3 m^2 \frac{\partial^3 z}{\partial x^2 \partial y} + 3m \frac{\partial^3 z}{\partial x \partial y^2} + \frac{\partial^3 z}{\partial y^3} = 0, \quad \dots 14)$$

par conséquent, pour la surface de l'équation 4):

$$2c_1m^2 + 4d_3ym + 2d_3x + 12e_5y^2 = 0 \quad \dots 15)$$

$$6d_3m + 24e_5y = 0. \quad \dots 16)$$

En éliminant m de ces dernières équations, on obtient pour l'équation 1) de la flecnodale :

$$x = \frac{2e_5(d_3^2 - 8c_1e_5)}{d_3^2} y^2 \quad \dots 17)$$

Les courbes spinodale, flecnodale et connodale en seconde approximation.

8. Comme il était à désirer que les courbes connodale, spinodale et flecnodale, représentées en première approximation par les équations 8), 10) et 17), fussent aussi connues en seconde approximation, j'ai effectué les calculs nécessaires, dont voici les résultats 2).

Spinodale:

$$x = \frac{d_3^2 - 6c_1e_5}{c_1d_3} y^2 + \frac{18c_1^2e_4e_5 - 12c_1d_2d_3e_5 - 10c_1^2d_3f_6 + d_2d_3^3}{c_1^2d_3^2} y^3 + \dots \dots 18)$$

1) De cette équation se déduit immédiatement ce théorème bien connu, qu'en un point de plissement la flecnodale et la spinodale (ainsi que la connodale) se touchent. Il est facile, d'ailleurs, de donner une raison simple pour laquelle la flecnodale et la spinodale, lorsqu'elles se rencontrent, doivent toujours avoir en commun un nombre pair de points consécutifs. Jamais, en effet, la flecnodale ne peut quitter la partie à courbure négative de la surface, ni par conséquent couper la spinodale, parce que dans la partie à courbure positive les racines de l'équation 13) deviennent imaginaires conjuguées et doivent par conséquent, toutes les deux à la fois, être ou n'être pas des racines de l'équation cubique 14). Le premier cas se réalise, il est vrai, en certains points isolés (les points flefnodaux de Cayley), mais ceux-ci ne forment pas de courbe.

2) Dans la notation adoptée au § 2 pour les coefficients de l'équation de la surface, les termes appartenant au même coefficient, tels que $18c_1^2e_4e_5$, $12c_1d_2d_3e_5$, etc., possèdent les trois propriétés suivantes: 1°. Le nombre des lettres $c_1c_1e_4e_5$ est égal pour tous ces termes: 2°. il en est de même de la somme des indices: $1+1+4+5$, et 3°. de même encore de la somme des numéros d'ordre des lettres: $3+3+5+5$.

Flecnodale

$$\begin{aligned}
 x = & \frac{2e_5(d_3^2 - 8c_1e_5)}{d_3^3} y^2 + \\
 & + \frac{2(d_3^2 - 4c_1e_5)(10d_3^3f_6 + 16d_2d_3c_5^2 - 10d_3^2e_4e_5 - 16c_1e_4e_5^2) +}{d_3^6} \\
 & + \frac{48c_1d_3^2e_4e_5^2 - 128c_1d_2d_3e_5^2 + 6d_3^4e_4e_5 - 10d_3^5f_6}{d_3^6} y^3. \quad \dots 19)
 \end{aligned}$$

Connodale

$$x = -\frac{2e_5}{d_3} y^2 + \frac{2(e_4e_5 - d_3f_6)}{d_3^2} y^3 + \dots \quad \dots 20)$$

L'équation 18) s'obtient en substituant l'expression

$$x = \frac{d_3^2 - 6c_1e_5}{c_1d_3} y^2 + Ay^3$$

dans l'équation 9), après que dans celle-ci on a pris pour z la valeur 3); l'équation 19) résulte de la substitution de

$$x = \frac{2e_5(d_3^2 - 8c_1e_5)}{d_3^3} y^2 + By^3$$

et

$$m = -\frac{4e_5}{d_3} y + Cy^2$$

dans les équations 13) et 14).

9. Quant à l'équation 20), la déduction en est un peu plus compliquée. Pour l'équation de la connodale nous écrivons d'abord:

$$x = -\frac{2e_5}{d_3} y^2 + Dy^3, \quad \dots 21)$$

puis, dans cette équation, ainsi que dans les équations

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_1 &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_2; \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_2; \\
 z_1 - x_1 \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_1 - y_1 \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_1 &= z_2 - x_2 \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_2 - y_2 \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_2, \quad \dots 22)
 \end{aligned}$$

qui expriment les conditions de l'identité des plans tangents des points $K_1(x_1, y_1)$ et $K_2(x_1, y_1)$, nous substituons les expressions

$$y_1 = y_0 + E y_0^2; \quad y_2 = -y_0 + E' y_0^2. \quad \dots 23)$$

Nous obtenons ainsi, par 21):

$$\begin{aligned} x_1 &= -\frac{2e_5}{d_3} y_0^2 + \left(D - \frac{4e_5 E}{d_3} \right) y_0^3, \\ x^2 &= -\frac{2e_5}{d_3} y_0^2 + \left(-D + \frac{4e_5 E'}{d_3} \right) y_0^3, \end{aligned} \quad \dots 24)$$

et par 22)

$$2c_1 D + \frac{d_3^2 - 4c_1 e_5}{d_3} (E + E') + \frac{d_3 e_4 - 4d_2 e_5}{d_3} = 0, \quad \dots 25)$$

$$E = E', \quad \dots 26)$$

$$\begin{aligned} (d_3^2 - 2c_1 e_5) D + \frac{e_5(4c_1 e_5 - d_3^2)}{d_3} (E + E') + \\ + \frac{4d_2 e_5^2 - 3d_3 e_4 e_5 + 2d_3^2 f_6}{d_3} = 0; \end{aligned} \quad \dots 27)$$

par conséquent :

$$D = \frac{2(e_4 e_5 - d_3 f_6)}{d_3^2}. \quad \dots 28)$$

Le point de plissement double
homogène $d_3 = 0$.

10. Dans le cas où $d_3 = 0$ les équations 18) à 20) cessent d'être applicables.

Pour la courbe spinodale on trouve alors, en première approximation, au moyen des équations 9) et 3):

$$(c_1 e_3 - d_2^2) x^2 + 3c_1 e_4 xy + 6c_1 e_5 y^2 = 0. \quad \dots 29)$$

Cette courbe présente donc à l'origine un point double, avec branches réelles ou imaginaires.

En ce qui concerne la courbe flectonodale, les équations 13) et 14) deviennent :

$$\begin{aligned} (2c_1 + \dots) m^2 + (4d_2 x + \dots) m + \\ + (2e_3 x^2 + 6e_4 xy + 12e_5 y^2 + \dots) = 0, \end{aligned} \quad \dots 30)$$

$$(6d_1 + \dots)m^3 + (6d_2 + \dots)m^2 + (12e_3x + 18e_4y + \dots)m + 6e_4x + 24e_5y + \dots = 0. \quad \dots 31)$$

A raison de l'équation 30), m doit être du même ordre de grandeur que x et y ; il suit alors de l'équation 31), qu'on a, en première approximation :

$$x = -\frac{4e_5}{e_4}y. \quad \dots 32)$$

Nous posons donc $x = -\frac{4e_5}{e_4}y + Ay^2$, $m = By$, et obtenons alors de 30) une équation du second degré pour le calcul de B , tandis que par 31) peut être calculée, pour chacune des deux racines, la valeur correspondante de A . La courbe flecnodale se compose donc de deux branches, réelles ou imaginaires, qui se touchent; à l'origine elle a par conséquent quatre points communs avec la spinodale, de sorte que cette origine constitue un point de plissement double.

Nous ne déduirons pas ici l'équation de la courbe connodale, mais ferons seulement connaître le résultat auquel cette recherche conduit. Cette courbe, elle aussi, possède deux branches réelles ou imaginaires et a, à l'origine, quatre points communs tant avec la spinodale comme avec la flecnodale.

Le point de plissement double hétérogène $4c_1e_5 - d_3^2 = 0$.

11. Le fait que, dans ce cas $4c_1e_5 - d_3^2 = 0$, nous avons encore affaire à un point de plissement double, ressort immédiatement de la considération des équations 18) et 19).

En effet, pour $d_3^2 = 4c_1e_5$, on a $\frac{d_3^2 - 6c_1e_5}{c_1d_3} = \frac{2e_5(d_3^2 - 8c_1e_5)}{d_3^3} = -\frac{2e_5}{d_3}$. La spinodale et la flecnodale ont donc, au moins,

trois points communs; mais alors, vu que ces deux courbes ne peuvent pas se couper (comp. § 7, note), il doivent avoir encore un quatrième point de commun. La preuve qu'il en est réellement ainsi est fournie par les équations 18) et 19),

car les coefficients de y^3 , dans ces deux équations, deviennent, pour $d_3^2 = 4c, e_5$, égaux l'un à l'autre.

Il semblerait par contre, à considérer les équations 18), 19) et 20), que la connodale et la spinodale, ainsi que la connodale et la flecnodale, n'eussent que deux points consécutifs communs, ce qui toutefois est impossible si l'origine est réellement un point de plissement double. La solution de cette contradiction se trouve dans la circonstance que l'équation 20) a perdu sa validité. C'est ce que montrent déjà les équations 25) et 27), qui, pour $d_3^2 = 4c, e_5$, s'excluent.

Sans entrer dans plus de détails à ce sujet, je dirai brièvement comment les choses se passent. La connodale se compose de deux branches qui se touchent à l'origine, et les rayons de courbure de ces branches sont égaux entre eux ainsi qu'à ceux de la spinodale et de la flecnodale. Chacune de ces branches, qui d'ailleurs sont constamment imaginaires, a donc trois points communs avec ces courbes ¹⁾.

SECONDE SECTION.

Introduction.

12. Dans cette partie de notre travail, nous nous occupons de l'apparition et de la disparition de points de plissement sur une surface qui subit une déformation continue.

¹⁾ En tout, il y a donc, non pas quatre de ces points, mais six. Cela tient à ce que, comme on sait, la spinodale et la connodale, de même que la flecnodale et la connodale, ont, outre les points de plissement, encore d'autres points communs, dont, dans le cas que nous considérons ici, deux se sont ajoutés aux quatre points qui accompagnent les points de plissements coïncidents. Dans un travail ultérieur (comp. ici le § 27), j'espère démontrer que l'apparition de ces deux points a une importante signification géométrique, consistant en ce que deux points de rebroussement se présentent chez la connodale qui, lors de la transformation de la surface, naît du point isolé. Le travail en question expliquera complètement la manière dont la connodale se comporte au cas d'un point de plissement double, ce qui exigerait ici des développements trop étendus.

Quand il s'agit de points singuliers qui, comme les points de plissement, se présentent en général isolés (c'est-à-dire sans former des courbes) sur une surface déterminée par son équation en coordonnées polaires, leur apparition et disparition peut toujours être interprétée comme un passage de l'imaginaire conjugué au réel, ou réciproquement. Un pareil passage ne peut toutefois avoir lieu que lorsque deux ou un plus grand nombre des points singuliers en question viennent à coïncider. Pour étudier donc, sur une surface qui change continûment suivant une loi déterminée, l'apparition et la disparition de ces points, on n'a qu'à considérer les points d'une singularité plus élevée, où plusieurs de ces points viennent se confondre.

Parmi les points de singularité plus élevée qui possèdent cette propriété, il y a à tenir compte, en première ligne, de ceux dont la production n'exige qu'une seule relation entre les coefficients de la surface variable. Nous désignerons ces points sous le nom de points exceptionnels ¹⁾ du premier ordre. Toute surface d'ordre donné peut être transformée continûment en toute autre du même ordre, sans qu'il se produise d'autres points exceptionnels que ceux du premier ordre. S'agit-il, toutefois, d'une déformation qui, au lieu d'être entièrement libre, est déterminée par un certain nombre de paramètres, alors, dans le passage d'une surface

¹⁾ D'après ces conventions, les points d'inflexion d'une courbe algébrique d'ordre donné sont donc des points singuliers, mais non des points exceptionnels; les points doubles, au contraire, sont des points exceptionnels du premier ordre, les points de rebroussement des points exceptionnels du second ordre. S'agit-il de courbes de classe donnée, alors les points de rebroussement et les points doubles ne sont pas des points exceptionnels, les points de contact d'une bitangente et les points d'inflexion sont, respectivement, des points exceptionnels du premier et du second ordre. D'une manière tout à fait générale, étant donné un système de surfaces qui doivent satisfaire à certaines conditions, on peut, sur ces surfaces, distinguer des points exceptionnels du premier, du second, du troisième ordre suivant le nombre des conditions supplémentaires que leur apparition exige.

à une autre, tous les points exceptionnels d'ordre supérieur peuvent encore être évités généralement, mais il peut aussi se présenter des cas où cela est impossible. Dans ces cas, néanmoins, nous pouvons encore, par l'introduction d'un nouveau paramètre convenablement choisi, échapper aux points exceptionnels d'ordre supérieur, et nous trouvons alors, en même temps, que ceux-ci sont composés de certains points exceptionnels du premier ordre. En ce qui concerne nos points de plissement, nous ferons voir qu'il ne se rencontre que quatre espèces différentes de ces points exceptionnels du premier ordre, à savoir, les deux points de plissement doubles dont il a déjà été parlé, puis les points d'osculation et les points coniques; ce sont donc ces points là que nous avons à étudier dans la présente Section, quant au nombre, à la manière de se comporter et à la nature des points de plissement venus en coïncidence.

13. Lorsque la transformation homographique détruit (comme p. e. dans le cas des ombilics) le caractère propre des points singuliers en question il devient nécessaire d'examiner aussi, attentivement, le passage par l'infini. Il serait alors possible, en effet, que lors du passage d'un point par le plan infini il se produisît régulièrement une réunion de plusieurs points et un passage du réel à l'imaginaire ou réciproquement, ou bien que l'espèce des points changeât. Pour les points de plissement, toutefois, un pareil examen est superflu, parce que l'apparition de points exceptionnels dans le plan infini peut toujours être évitée ou esquivée, tandis qu'un point de plissement isolé reste réel et de même espèce quand la déformation continue de la surface le fait passer par le plan infini. Nous considérons comme continue toute déformation à l'infini qui se montre telle dans les figures homographiques.

Détermination des points exceptionnels de
premier ordre qui sont en même temps
des points de plissement multiples.

14. Il s'agit donc, en premier lieu, de trouver les points exceptionnels du premier ordre qui constituent des points de plissement multiples.

L'équation d'une surface, au voisinage d'un de ses points, peut toujours, à condition que ce point ne soit pas un point conique, être mise sous la forme

$$z = c_1 x^2 + c_3 y^2 + d_1 x^3 + \dots \quad \dots 33)$$

en prenant le plan tangent pour plan XOY , et en choisissant d'ailleurs convenablement les axes OX et OY . Pour que l'origine soit un point de plissement multiple, il faut nécessairement qu'elle se trouve sur la courbe spinodale, et par conséquent que c_1 , ou c_3 , ou tous les deux à la fois, soient nuls. Dans le dernier de ces cas, on a affaire à un point d'osculation, où la section tangentielle présente un point triple. Si au contraire c_1 seul, ou c_3 seul, est nul, il faut nécessairement, puisqu'un point de plissement multiple appartient aussi à la flecnodale, que l'équation 33) puisse être ramenée à la forme 3). La spinodale et la connodale sont alors connues (comp. § 8 et, si $d_3 = 0$, § 10), et la moitié du nombre de leurs points communs donne le nombre des points de plissement venus en coïncidence (parce qu'en un point de plissement unique sont contenus deux des points d'intersection de ces courbes). Des points de plissement multiples ne peuvent donc exister que si

$$\frac{d_3^2 - 6c_1 e_5}{c_1 d_3} = \frac{2e_5 (d_3^2 - 8c_1 e_5)}{d_3^3},$$

c'est-à-dire $(d_3^2 - 4c_1 e_5)^2 = 0$, ou encore si $d_3 = 0$; mais alors l'on a affaire à l'un ou l'autre des points de plissement doubles déjà mentionnés. Parmi les points exceptionnels du premier

ordre il ne peut donc se trouver d'autres points de plissement multiples ¹⁾ que les deux espèces de points de plissement doubles et, en outre, les points coniques et les points d'osculatation. Tels sont donc les points singuliers que nous avons à examiner sous le rapport du nombre, de l'espèce et de l'allure des points de plissement qui y sont confondus. Auparavant, toutefois, nous établirons les équations qui sont nécessaires pour calculer les points de plissement d'une surface et pour en déterminer l'espèce,

Calcul des points de plissement d'une
surface $z = f(x, y)$.

15. Au § 7 nous avons vu qu'en un point de plissement, comme point de la flecnodale, l'équation quadratique 13) et l'équation cubique 14) doivent avoir une racine commune. Mais, puisque le point de plissement appartient aussi à la spinodale, l'équation 13) doit posséder deux racines égales. Ces deux conditions sont remplies, quand il est possible de déterminer une valeur m satisfaisant à la fois aux trois équations :

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = 0 \quad \dots 34)$$

$$m \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = 0 \quad \dots 35)$$

$$m^3 \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} + 3 m^2 \frac{\partial^3 z}{\partial x^2 \partial y} + 3 m \frac{\partial^3 z}{\partial x \partial y^2} + \frac{\partial^3 z}{\partial y^3} = 0 \quad \dots 36)$$

Ce système d'équations sera généralement utilisé, dans ce qui va suivre, pour la détermination des points de plissement. Lorsque x, y, m en est une solution, on a encore à décider si le point de plissement correspondant est de la première ou de la seconde espèce.

¹⁾ Une démonstration plus systématique, mais moins concise, de cette proposition pourrait être donnée au moyen de la séparation, par la méthode esquissée dans les paragraphes suivants, des divers points de plissement.

Détermination de l'espèce.

16. Pour arriver à cette détermination, nous prenons le point de plissement pour l'origine d'un nouveau système de coordonnées, parallèle à l'ancien; l'équation de la surface devient alors :

$$z' = \frac{\delta z}{\delta x} x' + \frac{\delta z}{\delta y} y' + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 z}{\delta x^2} (x' - my')^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\delta^3 z}{\delta x^3} x'^3 + \dots \right) + \dots \dots 37)$$

Si l'on pose ici :

$$\begin{aligned} z'' &= z' - \frac{\delta z}{\delta x} x' - \frac{\delta z}{\delta y} y' \\ y'' &= y' \\ x'' &= x' - my' \text{ donc } x' = x'' + my'', \end{aligned} \dots 38)$$

cette transformation homographique ne change rien à l'espèce du point de plissement; mais la nouvelle équation prend la forme 3), où

$$c_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 z}{\delta x^2} \right); \quad d_3 = \frac{1}{6} \left(3 m^2 \frac{\delta^3 z}{\delta x^3} + 6 m \frac{\delta^3 z}{\delta x^2 \delta y} + 3 \frac{\delta^3 z}{\delta x \delta y^2} \right); \dots 39)$$

$$e_5 = \frac{1}{24} \left(m^4 \frac{\delta^4 z}{\delta x^5} + 4 m^3 \frac{\delta^4 z}{\delta x^3 \delta y} + 6 m^2 \frac{\delta^4 z}{\delta x^2 \delta y^2} + 4 m \frac{\delta^4 z}{\delta x \delta y^3} + \frac{\delta^4 y}{\delta x^4} \right),$$

et, d'après le § 2, on a donc affaire à un point de plissement de première ou de seconde espèce, suivant que

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 z}{\delta x^2} \left[m^4 \frac{\delta^4 z}{\delta x^4} + 4 m^3 \frac{\delta^4 z}{\delta x^3 \delta y} + 6 m^2 \frac{\delta^4 z}{\delta x^2 \delta y^2} + 4 m \frac{\delta^4 z}{\delta x \delta y^3} + \frac{\delta^4 z}{\delta y^4} \right] - \\ - 3 \left[m^2 \frac{\delta^3 z}{\delta x^3} + 2 m \frac{\delta^3 z}{\delta x^2 \delta y} + \frac{\delta^3 z}{\delta x \delta y^2} \right]^2 \geq 0. \dots 40) \end{aligned}$$

Transformation du point de plissement
double homogène $d_3 = 0$.

17. Nous commençons maintenant par l'examen du point de plissement double dont il a été question au § 10.

Supposons qu'une surface variable $F(x, y, z, p) = 0$ possède pour une certaine valeur du paramètre p , que nous appellerons la valeur critique, un point de plissement de cette espèce.

L'équation de la surface pourra alors, d'après le § 2, pour cette valeur du paramètre et en choisissant convenablement le système de coordonnées, être amenée à la forme

$$z = [c_1 x^2 + e_5 y^4] + [d_2 x^2 y + e_4 x y^3 + f_6 y^5] + \dots \dots 41)$$

Pour un autre paramètre, plus grand de Δp , on aura donc l'équation

$$z = \alpha_1 + \beta_1 x + \beta_2 y + \gamma_2 x y + \gamma_3 y^2 + \delta_3 x y^2 + \delta_4 y^3 + \\ + [c_1 x^2 + e_5 y^4] + [d_2 x^2 y + e_4 x y^3 + f_6 y^5] + \dots \dots 42)$$

dans laquelle, comme dans tout ce qui suit, les lettres grecques désignent des coefficients du même ordre de grandeur que Δp .

A la détermination des points de plissement, situés sur cette surface transformée, nous appliquons maintenant les équations 34), 35) et 36). Si nous supposons provisoirement que x, y, m soient entre eux du même ordre de grandeur, nous obtenons, en négligeant tous les termes d'un ordre inférieur à l'ordre le plus élevé

$$2 c_1 m + 2 d_2 x + \gamma_2 = 0 \dots 43)$$

$$2 d_2 m x + 2 \gamma_3 + 12 e_5 y^2 + 6 e_4 x y + 2 e_3 x^2 = 0 \dots 44)$$

$$24 e_5 y + 6 e_4 x + 6 \delta_4 = 0. \dots 45)$$

Comme, de l'équation 44), il suit que x, y et m doivent être de l'ordre de grandeur $\sqrt{\Delta p}$, nous pouvons encore, dans 43) et 45), négliger les derniers termes. On obtient alors, sans difficulté, la solution :

$$x = -\frac{4 e_5}{e_4} y; \quad m = \frac{4 d_2 e_5}{c_1 e_4} y; \\ y = \pm \sqrt{\frac{e_1 e_4^2 \gamma_3}{6 c_1 e_4^2 e_5 + 16 d_2^2 e_5^2 - 16 c_1 e_3 e_5^2}} \dots 46)$$

Le point de plissement double $d_3 = 0$ se scinde donc, lors de la transformation, en deux points de plissement simples.

¹⁾ Lorsqu'une pareille supposition n'est pas de mise, on le reconnaît à ce que les équations se contredisent l'une l'autre ou donnent, pour quelques-unes des quantités, des solutions zéro. Après coup, on peut démontrer l'exactitude de la supposition, en vérifiant que, pour la solution trouvée, les termes omis étaient réellement d'un ordre de grandeur plus bas que les termes conservés.

Attendu que γ_3 change de signe en même temps que Δp , il s'opère généralement ¹⁾, au moment où p traverse la valeur critique, un passage du réel à l'imaginaire. Enfin, le terme principal de l'équation 40) acquérant la valeur $2c_1$ ($24e_5$), les deux points de plissement réels sont de même espèce, raison pour laquelle nous avons donné au point de plissement double, qui résulte de leur réunion, le nom de point de plissement double homogène.

Transformation du point de plissement
double hétérogène $4c_1e_5 - d_3^2 = 0$.

18. Pour une valeur du paramètre voisine de la valeur critique, l'équation de la surface peut être écrite sous la forme :

$$z = \alpha_1 + \beta_1 x + \beta_2 y + \gamma_2 xy + \gamma_3 y^2 + \delta_4 y^3 + \\ + [c_1 x^2 + d_3 xy^2 + e_5 y^4] + [d_2 x^2 y + e_4 x y^3 + f_6 y^5] + \dots \dots 47)$$

La supposition que x, y, m sont du même ordre de grandeur conduirait maintenant aux équations

$$2c_1 m + 2d_3 y + 2d_2 x + \gamma_2 = 0 \quad \dots 48)$$

$$2d_3 x + 2\gamma_3 = 0 \quad \dots 49)$$

$$6d_3 m + 24e_5 y + 6c_4 x + 6\delta_4 = 0. \quad \dots 50)$$

Mais, en substituant dans 48) et 50) la valeur de x donnée par 49), on obtient deux équations en m et y , qui, attendu que dans le cas en question $4c_1e_5 - d_3^2$ est nul pour la valeur critique et de l'ordre de grandeur Δp pour la valeur $p + \Delta p$,

¹⁾ Il est possible, assurément, qu'après la production d'un point de plissement double $d_3 = 0$, la surface continuant de se déformer, les points de plissement jusque-là réels ne deviennent pas imaginaires, mais se séparent de nouveau sous forme réelle. Une pareille production d'un point exceptionnel du premier ordre, dans laquelle ne se produisent pas les phénomènes qui l'accompagnent en général, peut être dite non effective. Lors de la transformation libre d'une surface d'ordre donné en une autre, la production non effective de points exceptionnels peut toujours être évitée.

donnent lieu à des valeurs finies. La supposition de l'égalité de l'ordre de grandeur se montre donc fausse. En admettant, au contraire, que x soit du même ordre de grandeur que y^2 et m^2 , à savoir, de l'ordre Δp , les équations 34), 35) et 36) nous donnent:

$$2c_1m + 2d_3y + [2d_2ym + \gamma_2 + 2d_2x + 3e_4y^2] = 0 \quad \dots 51)$$

$$2d_3ym + 2\gamma_3 + 2d_3x + 12e_5y^2 = 0 \quad \dots 52)$$

$$6d_3m + 24e_5y + [6d_2m^2 + 18e_4ym + 6e_4x + 60f_6y^2 + 6\delta_4] = 0. \quad \dots 53)$$

Multipliant maintenant l'équation 51) par $3d_3$, l'équation 53) par c_1 , et soustrayant, on obtient, en négligeant le terme $6(d_3^2 - 4c_1e_5)y$, parce qu'il est de l'ordre de grandeur $(\Delta p)^{\frac{3}{2}}$:

$$-6c_1d_2m^2 + (6d_2d_3 - 18c_1e_4)ym + (9d_3e_4 - 60c_1f_6)y^2 + (6d_2d_3 - 6c_1e_4)x + 3d_3\gamma_2 - 6c_1\delta_4 = 0 \quad \dots 54)$$

Mais, en vertu de 51) et de 53), on a en première approximation

$$m = -\frac{d_3}{c_1}y = -\frac{4e_5}{d_3}y, \quad \dots 55)$$

en vertu de 52)

$$x = -\frac{\gamma_3}{d_3} - \frac{d_3y^2}{2c_1} \quad \dots 56)$$

et en vertu de 54)

$$y^2 = \frac{c_1d_3^2\gamma_2 - 2c_1^2d_3\delta_4 + 2c_1(c_1e_4 - d_2d_3)\gamma_3}{5d_2d_3^3 - 10c_1d_3^2e_4 + 20c_1^2f_6d_3} \quad \dots 57)$$

Ainsi y^2 change de signe en même temps que Δp , et par conséquent, lorsqu'un point double de cette espèce se montre sur la surface variable, il s'opère en général un passage du réel à l'imaginaire.

Dans l'équation 40), le terme constant devient maintenant égal à

$$2c_1.24e_5 - 3(2d_3)^2 = 12(4c_1e_5 - d_3^2)$$

et est donc de l'ordre Δp . Par suite, après que la valeur de m donnée par 55) a été substituée dans 40), on voit apparaître

ici, comme terme principal, le terme contenant la première puissance de y (ordre $\sqrt{\Delta p}$); mais puisque, d'après 57), les deux points de plissement ont des y de signe contraire, ils sont d'espèce différente. Dans un point de plissement double hétérogène $4c_5 - d_3^2 = 0$ se réunissent donc deux points de plissement d'espèce différente, qui deviennent alors imaginaires.

Transformation des points d'osculution.

19. Lors de l'apparition d'un point d'osculution, l'équation de la surface, pour une valeur du paramètre voisine de la valeur critique, est:

$$z = \alpha_1 + \beta_1 x + \beta_2 y + \gamma_1 x^2 + \gamma_2 xy + \gamma_3 y^2 + d_1 x^3 + d_2 x^2 y + d_3 xy^2 + d_4 y^3 + \dots \quad \dots 58)$$

La supposition correcte est dans ce cas: m fini, x et y du même ordre de grandeur. Des équations 34), 35), et 36) résultent alors, respectivement, les suivantes:

$$2m\gamma_1 + 6d_1 xm + 2d_2 ym + \gamma_2 + 2d_2 x + 2d_3 y = 0 \quad \dots 59)$$

$$m\gamma_2 + 2d_2 xm + 2d_3 ym + 2\gamma_3 + 2d_3 x + 6d_4 y = 0 \quad \dots 60)$$

$$6d_1 m^3 + 6d_2 m^2 + 6d_3 m + 6d_4 = 0. \quad \dots 61)$$

A chaque solution réelle de l'équation 61) correspond un point de plissement réel. Il ne s'opère pas de passage du réel à l'imaginaire. L'équation 61) est identique avec l'équation servant à calculer la tangente au point triple de la section qui touche la surface au point d'osculution. Comme en outre, dans l'équation 40), le terme quadratique de signe négatif surpasse l'autre, nous pouvons énoncer cette proposition: Dans tout point d'osculution sont réunis trois points de plissement. Le nombre (un ou trois) des points de plissement réels est égal au nombre des bran-

ches réelles de la section tangente. Les points de plissement réels sont toujours de la seconde espèce. Il ne se produit pas de passage du réel à l'imaginaire.

Détermination des points de plissement d'une surface $\varphi(x, y, z) = 0$.

20. Au voisinage immédiat d'un point conique, le développement en série 1) n'est plus admissible, et la voie suivie au § 15 cesse donc d'être praticable quand il s'agit de déterminer les points de plissement qui se séparent lors de la transformation d'un point conique.

Nous devons donc commencer par établir des formules propres 1) au calcul des points de plissement d'une surface représentée par une équation $\varphi(x, y, z) = 0$, où z n'est pas exprimé explicitement en x et y .

Soit le point P , à coordonnées x, y, z , un point de plissement de la surface et en même temps l'origine d'un nouveau système de coordonnées x', y', z' : la nouvelle équation de la surface $\varphi(x, y, z) = 0$ peut alors s'écrire:

$$H'_1 + H'_2 + H'_3 + \dots = 0, \quad \dots 62)$$

où

$$H'_n = \frac{1}{1.2\dots n} \left(x' \frac{\partial}{\partial x} + y' \frac{\partial}{\partial y} + z' \frac{\partial}{\partial z} \right)^n \varphi. \quad \dots 63)$$

L'équation du plan tangent en P est alors

1) La considération des points de plissement comme points d'intersection de trois surfaces connues (Salmon-Fiedler, *Allgemeine Geometrie der Raumes*, 3. Aufl., § 477, S. 623), considération qui conduit, par exemple, à la détermination du nombre des points de plissement d'une surface de l'ordre n , fournit un système d'équations peu convenables pour notre dessein.

$$H'_1 = 0, \quad \dots 64)$$

et ce plan doit, attendu que le point P appartient à la spinodale et que par conséquent les deux tangentes de la section tangentielle coïncident, être tangent au cône

$$H'_2 = 0. \quad \dots 65)$$

A un point Q de la droite de contact sont donc applicables les équations 64) et 65). Mais pour un pareil point on a aussi

$$\frac{\frac{\delta H'_2}{\delta x'}}{\frac{\delta H'_1}{\delta x'}} = \frac{\frac{\delta H'_2}{\delta y'}}{\frac{\delta H'_1}{\delta y'}} = \frac{\frac{\delta H'_2}{\delta z'}}{\frac{\delta H'_1}{\delta z'}}, \quad \dots 66)$$

puisque le plan tangent au cône doit être identique avec le plan $H'_1 = 0$. Enfin, comme la droite de contact, c'est-à-dire la tangente de la section tangentielle au point de plissement, doit couper quadruplement la surface en P , on a encore

$$H'_3 = 0. \quad \dots 67)$$

Les équations 64), 66) et 67), avec l'équation $\varphi(x, y, z) = 0$ de la surface, suffisent pour calculer les inconnues x, y, z et les rapports $x' : y' : z'$.

Détermination de l'espèce.

21. Soit x', y', z' un point Q de la droite de contact PQ , dont il a été question ci-dessus, et $x' + \xi\lambda, y' + \eta\lambda, z' + \zeta\lambda$ un point R situé, en dehors de cette droite, dans le plan tangent; on a alors nécessairement:

$$\xi \frac{\delta \varphi}{\delta x} + \eta \frac{\delta \varphi}{\delta y} + \zeta \frac{\delta \varphi}{\delta z} = 0. \quad \dots 68)$$

Si l'on considère maintenant ξ, η et ζ comme des coefficients constants et finis, qui déterminent la direction de la droite QR , et λ comme une petite quantité variable, le point R

décrit une droite menée par Q dans le plan tangent du point de plissement P , droite dont les points d'intersection avec la surface peuvent être obtenus par la substitution des coordonnées $x' + \xi\lambda$, $y' + \eta\lambda$, $z' + \zeta\lambda$ dans l'équation 62). En ayant égard aux équations 64), 65), 66), 67) et 68), cette substitution donne, en première approximation ¹⁾:

$$\frac{1}{2} \left(\xi \frac{\delta}{\delta x'} + \eta \frac{\delta}{\delta y'} + \zeta \frac{\delta}{\delta z'} \right)^2 H'_2 \cdot \lambda^2 + \left(\xi \frac{\delta}{\delta x'} + \eta \frac{\delta}{\delta y'} + \zeta \frac{\delta}{\delta z'} \right) H'_3 \cdot \lambda + H'_4 = 0. \quad \dots 69)$$

Cette équation du second degré en λ devra donc, si l'on a affaire à un point de plissement de la seconde espèce, posséder des racines réelles, et dans le cas contraire, des racines imaginaires.

Le point de plissement est donc de la première ou de la seconde espèce, suivant que

$$S' = 2H'_4 \cdot S - A^2 \gtrless 0, \quad \dots 70)$$

où

$$S = \left(\xi \frac{\delta}{\delta x'} + \eta \frac{\delta}{\delta y'} + \zeta \frac{\delta}{\delta z'} \right)^2 H'_2, \quad \dots 71)$$

$$A = \left(\xi \frac{\delta}{\delta x'} + \eta \frac{\delta}{\delta y'} + \zeta \frac{\delta}{\delta z'} \right) H'_3. \quad \dots 72)$$

Bien entendu, la condition 70), si l'équation 68) subsiste, c'est-à-dire si le point R reste dans le plan tangent du point de plissement, doit être indépendante du choix de la direction désignée par ξ , η , ζ . La preuve qu'il en est réellement ainsi, ressort des considérations suivantes.

Soient ξ , η , ζ les coordonnées cartésiennes d'un point;

¹⁾ Le terme $\left(\xi \frac{\delta}{\delta x'} + \eta \frac{\delta}{\delta y'} + \zeta \frac{\delta}{\delta z'} \right) H'_2$ s'évanouit en vertu de 66) et de 68), parce qu'on a $\frac{\delta H'_1}{\delta x'} = \frac{\delta \varphi}{\delta x}$ etc. La quantité λ est du même ordre de grandeur que x'^2 , y'^2 , z'^2 .

l'équation $S = 0$ représente alors un cône, qui, si ξ, η, ζ sont rapportées aux mêmes plans de coordonnées que x', y', z' , est identique avec le cône 65) et par conséquent touché par le plan

$$B = \xi \frac{\delta \varphi}{\delta x} + \eta \frac{\delta \varphi}{\delta y} + \zeta \frac{\delta \varphi}{\delta z} = 0 \quad \dots 73)$$

identique avec 64). Mais la droite de contact, identique avec PQ , se trouve en outre dans le plan $A = 0$ (si x', y', z' sont regardées en A comme les coordonnées du point Q), car par la substitution

$$\frac{\xi}{x'} = \frac{\eta}{y'} = \frac{\zeta}{z'} (x', y', z' \text{ coordonnées du point } Q) \quad \dots 74)$$

on satisfait, comme il suit de 67), à l'équation de ce plan $A = 0$.

Le cône $S = 0$ est donc touché par le plan $B = 0$ suivant la droite $B = 0, A = 0$, et l'on sait qu'en pareil cas son équation se laisse mettre sous la forme

$$S = kA^2 + (k_1\xi + k_2\eta + k_3\zeta) B = 0. \quad \dots 75)$$

Mais alors l'équation

$$S' = 2H'_4 \cdot S - A^2 = (2kH'_4 - 1) A^2 + 2(k_1\xi + k_2\eta + k_3\zeta) H'_4 B = 0 \quad \dots 76)$$

représente, elle aussi, un cône touché par le plan $B = 0$.

L'espace décrit par les plans tangents réels d'un cône du second ordre étant appelé l'espace extérieur de ce cône, il ne s'agit plus, d'après 70), que de déterminer le signe de S' au point ξ, η, ζ , c'est-à-dire, puisque ce point se trouve toujours sur le plan tangent 73) du cône $S = 0$, dans l'espace extérieur de ce cône. Or, ce signe est contraire à celui du discriminant de la fonction S' . Pour le cas particulier $ax^2 + by^2 + cz^2 = 0$, ce théorème est très facile à démontrer. Mais alors il doit être vrai généralement, car le signe du discriminant n'est pas changé par les substitutions linéaires correspondant à une transformation des coordonnées.

22. La condition 70) peut donc être remplacée par :

$$\left| \begin{array}{l} 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x'^2} - \left(\frac{\delta H'_3}{\delta x'} \right)^2; \quad 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta y'} - \left(\frac{\delta H'_2}{\delta x'} \right) \left(\frac{\delta H'_3}{\delta y'} \right); \quad 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta z'} - \left(\frac{\delta H'_3}{\delta x'} \right) \left(\frac{\delta H'_3}{\delta z'} \right) \\ 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta y'} - \left(\frac{\delta H'_3}{\delta x'} \right) \left(\frac{\delta H'_3}{\delta y'} \right); \quad 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y'^2} - \left(\frac{\delta H'_3}{\delta y'} \right)^2; \quad 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y' \delta z'} - \left(\frac{\delta H'_3}{\delta y'} \right) \left(\frac{\delta H'_3}{\delta z'} \right) \\ 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta z'} - \left(\frac{\delta H'_3}{\delta x'} \right) \left(\frac{\delta H'_3}{\delta z'} \right); \quad 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y' \delta z'} - \left(\frac{\delta H'_3}{\delta y'} \right) \left(\frac{\delta H'_3}{\delta z'} \right); \quad 2H'_4 \cdot \frac{\delta^2 H'_2}{\delta z'^2} - \left(\frac{\delta H'_3}{\delta z'} \right)^2 \end{array} \right| \leq 0. \quad \dots 77)$$

Si l'on développe ces expressions suivant les puissances de H'_4 , les termes du premier degré et du degré zéro s'annulent. En divisant alors par H'^2_4 , on obtient pour résultat final, qu'un point de plissement donné est de la première ou de la seconde espèce suivant que

$$2 \cdot \Delta'_1 \cdot H'_4 + \Delta'_2 \leq 0,$$

... 78)

où

$$\Delta'_1 = \left| \begin{array}{l} \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x'^2}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta y'}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta z'} \\ \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta y'}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y'^2}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y' \delta z'} \\ \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta z'}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y' \delta z'}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta z'^2} \end{array} \right|; \quad \Delta'_2 = \left| \begin{array}{l} \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x'^2}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta y'}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta z'} \\ \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta y'}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y'^2}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y' \delta z'} \\ \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta z'}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y' \delta z'}, \frac{\delta^2 H'_2}{\delta z'^2} \end{array} \right| \begin{array}{l} \frac{\delta H'_3}{\delta x'} \\ \frac{\delta H'_3}{\delta y'} \\ \frac{\delta H'_3}{\delta z'} \end{array} \quad \dots 79)$$

Au moyen de 65) et 67), l'expression Δ'_2 se laisse encore simplifier beaucoup, mais aux dépens de la symétrie. Par multiplication et addition convenables des lignes horizontales et des colonnes verticales on trouve aisément en effet :

$$\Delta'_2 = \frac{1}{x'^2 y'^2 z'^2} \left| \begin{array}{cccc} x'^2 \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x'^2} & x' y' \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta y'} & x' \frac{\delta H'_2}{\delta x'} & x' \frac{\delta H'_3}{\delta x'} \\ x' y' \frac{\delta^2 H'_2}{\delta x' \delta y'} & y'^2 \frac{\delta^2 H'_2}{\delta y'^2} & y' \frac{\delta H'_2}{\delta y'} & y' \frac{\delta H'_3}{\delta y'} \\ x' \frac{\delta H'_2}{\delta x'} & y' \frac{\delta H'_2}{\delta y'} & 0 & 0 \\ x' \frac{\delta H'_3}{\delta x'} & y' \frac{\delta H'_3}{\delta y'} & 0 & 0 \end{array} \right| = \frac{1}{z'^2} \left| \begin{array}{cc} \frac{\delta H'_2}{\delta x'} & \frac{\delta H'_3}{\delta x'} \\ \frac{\delta H'_2}{\delta y'} & \frac{\delta H'_3}{\delta y'} \end{array} \right|^2 \dots 80)$$

Δ'_2 est donc toujours une quantité positive, ce qui est d'accord avec ce fait connu, que dans les surfaces du troisième ordre, où $H'_4 = 0$, il ne se présente que des points de plissement de la seconde espèce.

Transformation d'un point conique.

23. L'équation de la surface variable, peu de temps avant ou après la production d'un point conique, se laisse écrire, en employant une notation facile à comprendre, sous la forme :

$$\alpha + \beta x + \gamma y + \delta z + H_2 + H_3 + H_4 + \dots = 0, \dots 81)$$

ou, en faisant subir à l'origine des coordonnées un déplacement convenable :

$$\varphi = \alpha + H_2 + H_3 + H_4 + \dots = 0. \quad \dots 82)$$

Les équations 64), 66) et 67), dont la solution, combinée avec l'équation 82), nous fournit les coordonnées x, y, z des points de plissement et les directions ($x' : y' : z'$) des tangentes des sections tangentielles correspondantes, s'écrivent alors :

$$\frac{\delta \varphi}{\delta x} x' + \frac{\delta \varphi}{\delta y} y' + \frac{\delta \varphi}{\delta z} z' = 0 \quad \dots 83)$$

$$\frac{\delta^2 \varphi}{\delta x^2} x' + \frac{\delta^2 \varphi}{\delta x \delta y} y' + \frac{\delta^2 \varphi}{\delta x \delta z} z' - u \frac{\delta \varphi}{\delta x} = 0 \quad \dots 84)$$

$$\frac{\delta^2 \varphi}{\delta x \delta y} x' + \frac{\delta^2 \varphi}{\delta y^2} y' + \frac{\delta^2 \varphi}{\delta y \delta z} z' - u \frac{\delta \varphi}{\delta y} = 0 \quad \dots 85)$$

$$\frac{\delta^2 \varphi}{\delta x \delta z} x' + \frac{\delta^2 \varphi}{\delta y \delta z} y' + \frac{\delta^2 \varphi}{\delta z^2} z' - u \frac{\delta \varphi}{\delta z} = 0 \quad \dots 86)$$

$$\left(\frac{\delta}{\delta x} x' + \frac{\delta}{\delta y} y' + \frac{\delta}{\delta z} z' \right)^3 \varphi = 0, \quad \dots 87)$$

où u représente la valeur commune des quotients 66).

Remarquons d'abord qu'on satisfait aux équations 84), 85) et 86), en première approximation, par la supposition

$$\frac{x'}{x} = \frac{y'}{y} = \frac{z'}{z} = u,$$

car alors s'évanouissent les termes qui dépendent de H_2 . En accord avec ce fait, nous substituons dans notre système d'équations :

$$x' = u(x + \xi); \quad y' = u(y + \eta); \quad z' = u(z + \zeta). \quad \dots 88)$$

Nous obtenons alors, en posant pour abrégé

$$\frac{\delta H_2}{\delta x} \xi + \frac{\delta H_2}{\delta y} \eta + \frac{\delta H_2}{\delta z} \zeta = U_2 \quad \dots 89)$$

$$\frac{\delta H_3}{\delta x} \xi + \frac{\delta H_3}{\delta y} \eta + \frac{\delta H_3}{\delta z} \zeta = U_3 \quad \dots 90)$$

et en restreignant chaque équation aux termes dont il sera fait usage ultérieurement :

$$2H_2 + 3H_3 + 4H_4 + U_2 + U_3 = 0 \quad \dots 91)$$

$$\frac{\delta H_3}{\delta x} + 2 \frac{\delta H_4}{\delta x} + \frac{\delta U_2}{\delta x} + \frac{\delta U_3}{\delta x} = 0 \quad \dots 92)$$

$$\frac{\delta H_3}{\delta y} + 2 \frac{\delta H_4}{\delta y} + \frac{\delta U_2}{\delta y} + \frac{\delta U_3}{\delta y} = 0 \quad \dots 93)$$

$$\frac{\delta H_3}{\delta z} + 2 \frac{\delta H_4}{\delta z} + \frac{\delta U_2}{\delta z} + \frac{\delta U_3}{\delta z} = 0 \quad \dots 94)$$

$$6H_3 + 24H_4 + 6U_3 = 0. \quad \dots 95)$$

En n'ayant maintenant égard en premier lieu, dans chaque équation, qu'aux termes de l'ordre de grandeur le plus élevé, on peut conclure des équations 92) à 94) que ξ, η, ζ appartiennent à l'ordre x^2 , puis des équations 91) et 95) que les rapports des coordonnées $x:y:z$ doivent satisfaire aux équations $H_2 = 0$ et $H_3 = 0$. Pour la détermination des coordonnées elles-mêmes, toutefois, il faut tenir compte aussi des termes dont l'ordre de grandeur est moindre.

En multipliant les équations 92 à 94) respectivement par x, y, z , on obtient après sommation :

$$3H_3 + 8H_4 + U_2 + 2U_3 = 0. \quad \dots 96)$$

Cette équation, jointe à 91) et à 95), nous permet d'exprimer H_2, H_3 et U_2 en termes de l'ordre x^4 . On trouve

$$H_3 = -4H_4 - U_3. \quad \dots 97)$$

$$U_2 = 4H_4 + U_3 \quad \dots 98)$$

$$H_2 = 2H_4 + \frac{1}{2}U_3. \quad \dots 99)$$

La substitution de ces valeurs dans l'équation 82) de la surface donne alors

$$H_4 + \frac{1}{2}U_3 = \alpha, \quad \dots 100)$$

et il ne reste plus qu'à calculer U_3 , c'est-à-dire à tirer ξ, η, ζ des équations 92) à 94) et à substituer ces solutions dans U_3 . Mais, en première approximation, les équations 92) à 94) peuvent être écrites :

$$\frac{\delta^2 H_2}{\delta x^2} \xi + \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta y} \eta + \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta z} \zeta + \frac{\delta H_3}{\delta x} = 0 \quad \dots 101)$$

$$\frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta y} \xi + \frac{\delta^2 H_2}{\delta y^2} \eta + \frac{\delta^2 H_2}{\delta y \delta z} \zeta + \frac{\delta H_3}{\delta y} = 0 \quad \dots 102)$$

$$\frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta z} \xi + \frac{\delta^2 H_2}{\delta y \delta z} \eta + \frac{\delta^2 H_2}{\delta z^2} \zeta + \frac{\delta H_3}{\delta z} = 0, \quad \dots 103)$$

et en introduisant de nouveau, conformément à 79), la notation

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} \frac{\delta^2 H_2}{\delta x^2} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta^3 H_2}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta y^2} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta z} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta y \delta z} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta z^2} \end{vmatrix}; \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} \frac{\delta^2 H_2}{\delta x^2} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta z} & \frac{\delta H_3}{\delta x} \\ \frac{\delta^2 H_2}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta y^2} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta y \delta z} & \frac{\delta H_3}{\delta y} \\ \frac{\delta^2 H_2}{\delta y \delta x} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta y \delta z} & \frac{\delta^2 H_2}{\delta z^2} & \frac{\delta H_3}{\delta z} \\ \frac{\delta H_3}{\delta x} & \frac{\delta H_3}{\delta y} & \frac{\delta H_3}{\delta z} & 0 \end{vmatrix} \quad \dots 104)$$

on trouve sans peine, comme résultat de la substitution :

$$U_3 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1}. \quad \dots 105)$$

Pour le calcul des points de plissement d'un point conique transformé, nous obtenons donc finalement les équations

$$H_2 = 0 \quad \dots 106)$$

$$H_3 = 0 \quad \dots 107)$$

$$H_4 + \frac{\Delta_2}{2\Delta_1} = \alpha, \quad \dots 108)$$

où, au moyen de 106) et 107), l'expression Δ_2 se laisse encore simplifier, comme Δ'_2 l'a été au § 22. On a en effet :

$$\Delta_2 = \frac{1}{z^2} \begin{vmatrix} \frac{\delta H_2}{\delta x} & \frac{\delta H_3}{\delta x} \\ \frac{\delta H_2}{\delta y} & \frac{\delta H_3}{\delta y} \end{vmatrix}^2. \quad \dots 109)$$

Posons $y = mx$, $z = nx$; les équations 106) et 107) suffisent alors au calcul de m et de n , après quoi, au moyen de 108), où

Δ_1 désigne un nombre et Δ_2 une expression du quatrième ordre en x, y, z , on trouve, pour chacune des six solutions m, n , une valeur de x^4 .

En tout, il y a donc 24 points de plissement, dont, toutefois, la moitié au moins doit être imaginaire.

24. Pour la discussion ultérieure nous avons à distinguer deux cas, suivant que le cône tangentiel $H_2 = 0$ est réel ou imaginaire. Dans le second de ces cas, le point conique est un point isolé, auquel s'est réduite une nappe de la surface. Comme il ne peut alors exister de valeurs réelles pour m et n , les 24 points de plissement sont tous imaginaires.

Une nouvelle nappe, naissant d'un point isolé d'une surface, ne présente, au début, aucun point de plissement réel.

Lorsque, au contraire, le point conique possède un cône tangentiel réel, ce point se trouve à la rencontre de deux portions de surface qui, en faisant varier le paramètre, ou bien se séparent, ou bien se réunissent. ¹⁾ Or, ainsi que nous l'avons démontré au § 22, le signe de l'expression H_2 , dans l'espace intérieur du cône, concorde avec le signe du discriminant Δ_1 ; la surface 82) présentera donc l'état de la réunion ou de la séparation, suivant qu'on aura $\alpha\Delta_1 \geq 0$, car, au signe de α , on reconnaît immédiatement si, après la transformation, l'origine a été englobée dans l'espace intérieur du cône des tangentes, où φ s'accorde en signe avec Δ_1 , ou dans l'espace extérieur. Lors donc que α et Δ_1 possèdent le même signe, l'espace intérieur s'est étendu et il y a eu réunion; dans le cas contraire, il y a eu séparation. Comme, en première approximation, α est proportionnel à Δp et change donc aussi de signe avec Δp , il s'opérera en général, chaque fois que le paramètre p passera par une valeur critique im-

¹⁾ Comp. Klein. *Mathem. Ann.*, Bd. VI, 1873: *Ueber Flächen dritter Ordnung*, S. 552.

pliquant l'apparition d'un point conique, une séparation de parties de surface précédemment unies, ou une union de parties antérieurement séparées.

Après ces remarques, il est facile de poser la règle suivante :

A chaque solution m, n réelle, ou — ce qui revient au même — à chaque droite réelle passant par le point conique de la surface $H_2 + H_3 = 0$, correspondent quatre points de plissement. De ces quatre points, deux sont constamment imaginaires, les deux autres sont réels ou imaginaires suivant le signe de α ; ils se présentent donc comme points de plissement réels soit sur les parties unies, soit sur les parties séparées de la surface, pour devenir imaginaires au moment de la séparation ou de la réunion.

25. Pour ce qui concerne, finalement, l'espèce des points de plissement produits lors de la transformation d'un point conique, voici la règle simple qui la fait connaître :

Les points de plissement qui deviennent réels lors de la séparation sont de la première espèce, ceux qui deviennent réels lors de la réunion sont de la seconde espèce.

En effet, pour déterminer l'espèce, on a à substituer dans l'inégalité 78), en vertu des équations 88) (dans lesquelles, en première approximation, on peut négliger ξ, η, ζ) les valeurs $x' = ux, y' = uy, z' = uz$. Cette condition 78) devient alors, en n'ayant égard qu'aux termes de l'ordre de grandeur le plus élevé,

$$2 \Delta_1 \cdot H_4 + \Delta_2 \geq 0 \quad \dots 110)$$

expression qui, à l'aide de l'équation 108), se laisse transformer en cette autre :

$$2 \alpha \Delta_1 \leq 0. \quad \dots 111)$$

Or, d'après le § 24, il y a séparation ou réunion, suivant qu'on a $\alpha \Delta_1 \leq 0$.

RÉCAPITULATION DES RÉSULTATS OBTENUS.

26. Résumons brièvement les résultats auxquels nous sommes arrivés dans cette Section.

Lorsqu'une surface est soumise à une transformation continue, dans laquelle l'apparition de points exceptionnels d'ordre supérieur, ainsi que l'apparition non effective de points exceptionnels du premier ordre (comp. § 17, note de la page 79), est évitée, des points de plissement ne peuvent devenir réels ou imaginaires qu'au moment où se montre sur la surface l'un de ces quatre points exceptionnels du premier ordre : points de plissement doubles homogènes ($d_3 = 0$), points de plissement doubles hétérogènes ($d_3^2 - 4c, e_3 = 0$), points d'osculution, points coniques.

Dans les points de plissement doubles homogènes se réunissent deux points de plissement de la même espèce. Il s'y opère un passage du réel à l'imaginaire.

Dans les points de plissement doubles hétérogènes se réunissent deux points de plissement d'espèce différente. Il s'y opère un passage du réel à l'imaginaire.

Dans les points d'osculution se réunissent autant de points de plissement réels (un ou trois) que la section tangentielle montre de branches réelles. Ces points de plissement sont toujours de la seconde espèce. Il ne se produit pas de passage du réel à l'imaginaire. Le nombre total des points de plissement réunis (réels et imaginaires) est de trois.

Dans un point conique se réunissent, en tout, 24 points de plissement. Lorsque le point conique est un point isolé, ces 24 points de plissement sont tous imaginaires. Si, au contraire, au point conique se rencontrent deux nappes de la surface, le nombre des points de plissement réels, que la transformation fait apparaître, est égal au double du nombre des droites réelles qui, sur une certaine surface dérivée, du troisième ordre, passent par le point conique. Cette surface du troisième ordre s'obtient en supprimant dans l'équation de la

surface donnée, le point conique étant pris pour origine des coordonnées, tous les termes du quatrième ordre et des ordres plus élevés. Les points de plissement deviennent, par couples : ou bien, réels lors de la séparation, imaginaires lors de la réunion, et dans ce cas ils sont de la première espèce ; ou bien, réels lors de la réunion, imaginaires lors de la séparation, et dans ce cas ils sont de la seconde espèce.

Il est à remarquer, en outre, que l'espèce du point de plissement ne peut jamais changer. Pour que cela fût possible, il faudrait que l'expression $d_3^2 - 4c_1e_5$ changeât de signe et, par conséquent, devînt nulle. Or, cela n'a lieu qu'en des points de plissement doubles de la seconde espèce, en des points d'osculation et en des points coniques ; mais alors il ne se produit pas de changement d'espèce, mais, dans le premier et dans le dernier cas, un passage à l'imaginaire.

27. Si nous pouvons regarder comme complètement résolue, par ce qui précède, la question posée au début de cette Section, il resterait à accomplir encore une seconde recherche, non moins importante que la première. Il est facile de voir, en effet, que la production et la disparition des points de plissement sont accompagnées de remarquables changements dans le cours de la courbe connodale (ainsi que dans celui de la flecnodale et de la spinodale), changements qui, pour chacun des quatre points exceptionnels du premier ordre, possèdent un caractère différent. L'étude de ces changements forme une sorte d'analyse des plis d'une surface. Le nombre de ceux-ci peut-être compté au moyen de leurs courbes connodales. Il y a ensuite à distinguer des plis fermés et des plis non fermés. Les premiers sont limités par deux points de plissement ; chez les seconds, les deux branches de la connodale rentrent chacune en elles-mêmes, sans que les points de contact conjugués viennent jamais à coïncider. D'autres cas ne peuvent pas se présenter au moins chez les surfaces algébriques et lorsqu'on n'attribue pas de signification spéciale au plan infini. La notion ordinaire de pli doit, bien

entendu, être un peu généralisée. C'est ainsi, par exemple, que la surface du sixième ordre composée de trois surfaces sphériques isolées possède trois plis non fermés. En se représentant les trois sphères comme primitivement unies par des portions de surface qui disparaissent peu à peu, on sera amené à reconnaître la légitimité de cette généralisation.

Bien que j'aie achevé en partie l'étude qui vient d'être esquissée, je crois devoir remettre à plus tard l'exposé des résultats obtenus.

Application aux surfaces du troisième ordre.

28. Ce n'est qu'à partir des surfaces du troisième ordre que les points de plissement peuvent se présenter. Dans ce qui va suivre, j'indiquerai brièvement comment la théorie générale se simplifie pour ces surfaces. La courbe flecnodale d'une surface de cet ordre étant formée par l'ensemble des droites situées sur la surface, des points de plissement ne peuvent se trouver que sur ces droites.

Si l'on mène un plan par une pareille droite, ce plan coupe en outre la surface suivant une conique, dont les points d'intersection avec la droite doivent être considérés comme des points de contact conjugués de la connodale (laquelle, par conséquent, est aussi identique avec la droite). Or, là où la conique touche la droite, où, par conséquent, les deux points conjugués de la connodale coïncident, là se trouve un point de plissement. Les points de plissement des surfaces du troisième ordre ne sont donc pas autre chose que les points asymptotiques bien connus dans la théorie de ces surfaces, points dont deux, réels ou imaginaires, se trouvent sur chacune des droites de la surface. On voit aussi, immédiatement, qu'il ne peut se rencontrer que des points de plissement de la seconde espèce.

29. Si l'on prend un point de plissement d'une surface du troisième ordre pour origine des coordonnées, la droite

correspondante pour axe des x , et le plan tangent pour plan XOZ , il est facile de voir (comp. § 2) que l'équation de la surface se laisse mettre sous la formule:

$$z \cdot (F_2(x, y, z)) = c_1 x^2 + d_3 xy^2 + d_2 x^2 y + d_1 x^3 \quad \dots 112)$$

En cas d'un point de plissement double, il faut qu'on ait $d_3 = 0$ ou $4c_1 e_5 - d_3^2 = 0$, ce qui toutefois revient ici au même, à cause de $e_5 = 0$. Mais lorsque dans l'équation 112) on a $d_3 = 0$, et qu'on déplace l'origine des coordonnées le long de la droite $x = 0, z = 0$, en remplaçant y par $y + b$, l'équation conserve la même forme, et chaque point de la droite doit par conséquent être regardé comme point de plissement double. En deux des points de la droite, toutefois, savoir aux points où elle coupe la surface $F_2(x, y, z) = 0$, l'unique terme du premier ordre, $z F_2(o, b, o)$, s'évanouit dans l'équation 112). Ces deux points sont donc des points coniques de la surface, et la droite qui les joint est, comme on le sait, une droite quadruple de la surface du troisième ordre. Des points de plissement doubles ne se rencontrent donc, chez les surfaces du troisième ordre, que sur des droites quadruples. Tous les points de ces droites doivent être regardés comme des points de plissement doubles.

L'apparition des points d'osculation n'offre rien de particulier. La section tangentielle consiste, bien entendu, en trois droites, dont deux peuvent être imaginaires.

Les points coniques de la surface du troisième ordre présentent une propriété qui n'existe pas dans le cas général, à savoir, que des points de plissement réels ne peuvent s'y former que lors du processus de la réunion. Cela résulte déjà de la circonstance que chez ces surfaces il ne se rencontre que des points de plissement de la seconde espèce (comp. §§ 22 et 25). Mais on peut aussi le déduire directement de l'équation 108), car, d'après 109), la quantité Δ_2 est un carré, par conséquent positive, tandis que H_4 s'évanouit pour les surfaces du troisième ordre. Des solutions réelles des

équations 106) à 108) ne peuvent donc se présenter que si $\alpha \Delta_1$ est positif, c'est-à-dire, en cas de réunion.

30. Finalement, nous montrerons encore comment la théorie générale, appliquée aux surfaces du troisième ordre, conduit à un théorème concernant le nombre des points de plissement réels.

Une surface du troisième ordre se laisse transformer, d'une manière continue, en toute autre, sans que jamais il apparaisse à la fois plus d'un seul point conique. On peut donc dans la transformation des surfaces du troisième ordre éviter les points de plissement doubles, et puisque le nombre des points de plissement réels ne change pas lors de la production de points d'osculution, ce n'est que dans les points coniques qui peut avoir lieu un passage du réel à l'imaginaire, ou réciproquement. Or, comme le nombre des points de plissement qui deviennent réels lors de la réunion est égal au double du nombre des droites réelles du point conique; comme, de plus, ces droites sont des droites doubles, qui, de même que les points de plissement, deviennent imaginaires lors de la séparation, réelles lors de la réunion; et comme, enfin, des droites doubles n'apparaissent sur les surfaces du troisième ordre que dans le cas où celles-ci présentent des points coniques, — la différence entre le nombre des points de plissement réels et celui des droites réelles doit être la même pour toutes les surfaces du troisième ordre. Pour déterminer cette différence, il suffit donc de considérer une seule surface du troisième ordre, par exemple, la surface diagonale de Clebsch. Celle-ci possède 27 droites réelles et 10 points d'osculution, dans lesquels coïncident 30 points de plissement réels. Nous arrivons donc à ce théorème:

Dans toute surface du troisième ordre la différence entre le nombre des points de plissement réels et celui des droites réelles est égale à trois.

Bien que nulle part je n'aie trouvé l'énoncé explicite de ce théorème il ne peut pourtant pas être dit nouveau quant

au fond. C'est ainsi que M. Zeuthen (*Math. Ann.*, Bd. VIII, S. 5), pour chacune des cinq espèces principales, à 27, 15, 7, 3 et 3 droites réelles, donne le nombre des droites réelles avec points de plissement imaginaires, à savoir, respectivement, 12, 6, 2, 0 et 0. Mais le nombre des droites réelles avec points de plissement réels devient alors 15, 9, 5, 3 et 3, et pour les points de plissement réels on a donc les nombres 30, 18, 10, 6 et 6.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

QUELQUES FORMULES

POUR LE

CALCUL DES NOMBRES DE BERNOULLI ET DES COEFFICIENTS DES TANGENTES,

PAR

F. J. VAN DEN BERG.

Il y a quelques années, j'ai publié dans les *Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, Afdeling Natuurkunde, 2^e Reeks, Deel 16, 1881, p. 74—176*, un Mémoire, dont les *Archives néerlandaises* (T. XVI, 1881, p. 387—443) ont donné une traduction abrégée, sous le titre: „Sur les relations récurrentes périodiques entre les coefficients du développement des fonctions, etc.”

En suite à ce Mémoire, deux autres communications, relatives aux nombres de Bernoulli etc., ont récemment paru dans les mêmes *Verslagen en Mededeelingen, 3^e Reeks, Deel 5, 1889, p. 358—397*, et *Deel 6, 1889, p. 265—276*. Ce sont ces nouvelles études dont je me propose de faire connaître ici toutes les parties essentielles, en renvoyant comme précédemment, pour des détails plus circonstanciés, aux deux publications originales hollandaises.

Pour déterminer les nombres de Bernoulli B et les coefficients des tangentes T , nous partirons, de même que nous

ARCHIVES NÉERLANDAISES, T. XXIV. 7

l'avons fait dans notre premier travail (*Arch. néerl.*, XVI, p. 432), des deux développements

$$-\frac{1}{2} \cot \frac{x}{2} = \sum_0^{\infty} q \frac{B_{2q-1}}{(2q)!} x^{2q-1} \quad \text{et} \quad tg \frac{x}{2} = \sum_0^{\infty} q \frac{T_{2q-1}}{(2q)!} x^{2q-1},$$

où l'on a en général (p. 395) $p! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots p$, et par conséquent (p. 396) $0! = \frac{1!}{1} = 1$, ainsi que (p. 433) $B_{-1} = -1$ et

$T_{-1} = 0$. De la valeur $tg \frac{x}{2} = \cot \frac{x}{2} - 2 \cot x$ résulte alors immédiatement, par substitution, la relation (p. 433) $T_{2q-1} = 2(2^{2q} - 1)B_{2q-1}$, en vertu de laquelle toute formule pour les nombres de Bernoulli est reconnue être en même temps une formule pour les coefficients des tangentes, et réciproquement. Aussi, dans la première partie de ce qui va suivre, où les formules en T ont ordinairement une forme plus concise, nous nous bornerons en général à ces formules, sans les écrire encore une fois sous la forme modifiée qu'elles acquièrent lorsqu'on substitue pour chaque T sa valeur exprimée dans le B correspondant.

Passant des fonctions goniométriques aux fonctions exponentielles, et désignant comme d'ordinaire par e la base des logarithmes népériens et par i l'unité imaginaire, on a d'abord

$$i tg \frac{x}{2} = \frac{2i \sin \frac{x}{2}}{2 \cos \frac{x}{2}} = \frac{e^{\frac{ix}{2}} - e^{-\frac{ix}{2}}}{e^{\frac{ix}{2}} + e^{-\frac{ix}{2}}} = 1 - \frac{2}{e^{ix} + 1},$$

et par conséquent, en remplaçant x par $-ix$ et en appliquant à la tangente le développement ci-dessus rappelé,

$$\begin{aligned} -i tg \frac{ix}{2} &= -i \sum_0^{\infty} q \frac{T_{2q-1}}{(2q)!} (ix)^{2q-1} = \sum_0^{\infty} q (-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{(2q)!} x^{2q-1} = \\ &= 1 - \frac{2}{e^x + 1}. \end{aligned}$$

Si dans cette expression le dernier membre est supposé développé suivant la série de Maclaurin, on obtient immédiatement, en égalant le coefficient de x^{2q-1} au coefficient homologue de l'avant-dernier membre,

$$\begin{aligned} (-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{(2q)!} &= \frac{1}{(2q-1)!} \cdot \frac{d^{2q-1} \left(1 - \frac{2}{e^x + 1} \right)}{d x^{2q-1}} \Big|_{(x=0)} = \\ &= - \frac{2}{(2q-1)!} \cdot \frac{d^{2q-1} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right)}{d x^{2q-1}} \Big|_{(x=0)}, \end{aligned}$$

ce qui, sous la forme

$$B_{2q-1} = \frac{T_{2q-1}}{2(2^{2q}-1)} = (-)^q \frac{2q}{2^{2q}-1} \cdot \frac{d^{2q-1} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right)}{d x^{2q-1}} \Big|_{(x=0)},$$

donne pour le $q^{\text{ième}}$ nombre de Bernoulli la même expression différentielle qu'on trouve, déduite par une méthode différente due à Laplace, entre autres dans les traités de R. Lobatto, *Lessen over de differentiaal- en integraal-rekening*, 2^e Deel, 1^e Afdeeling, 1852, p. 374—376, et de S. F. Lacroix, *Traité du calcul différentiel et du calcul intégral*, 2^e éd., T. 3, 1819, p. 107—114. Ces auteurs montrent ensuite comment Laplace, — en établissant le $(2q-1)^{\text{ième}}$ coefficient différentiel

de la fonction $\frac{1}{e^x + 1}$, d'une part sous la forme d'une frac-

tion finie ayant $(e^x + 1)^{2q}$ pour dénominateur et des coefficients indéterminés pour les $2q-1$ premières puissances de e^x au numérateur, d'autre part sous la forme d'une série infinie

résultant du développement de cette fonction $\frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}}$ elle-

même suivant les puissances négatives de e^x , — est arrivé à sa formule pour le calcul direct et indépendant d'un nombre Bernoullien quelconque. Cette formule, qui, si l'on prend de nouveau la forme en T au lieu de la forme en B et qu'on fasse usage de doubles signes \sum et de la notation ordinaire

pour les coefficients binomiaux, peut initialement être écrite

$$(-)^{q-1} \frac{2^{2q-2}}{q} T_{2q-1} = \sum_1^{2q-1} (-)^{n-1} \sum_0^{n-1} (-)^r \binom{2q}{r} (n-r)^{2q-1},$$

offre le grand avantage de se laisser réduire, dans le second membre, à la moitié seulement du nombre des termes placés sous le premier signe Σ : en effet, puisque les $(2q-1)$ èmes puissances des nombres naturels forment une série arithmétique de l'ordre $(2q-1)$ et que par conséquent leurs différences $(2q)$ èmes sont toutes égales à zéro, on a

$$\sum_0^{2q} (-)^r \binom{2q}{r} (n-r)^{2q-1} = 0$$

ou, vu que le terme pour $r = n$ est ici nul de lui-même,

$$\sum_0^{n-1} (-)^r \binom{2q}{r} (n-r)^{2q-1} + \sum_{n+1}^{2q} (-)^r \binom{2q}{r} (n-r)^{2q-1} = 0,$$

d'où il suit, si dans le second terme Σ on remplace l'indice variable quelconque r par $2q-r$ et qu'on ait égard à

$$\binom{2q}{2q-r} = \binom{2q}{r},$$

$$(-)^{n-1} \sum_0^{n-1} (-)^r \binom{2q}{r} (n-r)^{2q-1} =$$

$$= (-)^{2q-n-1} \sum_0^{2q-n-1} (-)^r \binom{2q}{r} (2q-n-r)^{2q-1};$$

on voit par là que, dans la formule en question, les termes également éloignés du milieu, c'est-à-dire les termes en n et en $2q-n$, sont toujours égaux deux à deux; que le terme du milieu, correspondant à $n = q$, reste donc isolé, et que par conséquent Laplace a pu légitimement réduire sa formule à une expression qui, mise de nouveau sous la forme en T et en Σ , s'écrit:

$$\begin{aligned}
 (-)^{q-1} \frac{2^{2q-2}}{q} T_{2q-1} &= 2 \sum_1^{q-1} (-)^{n-1} \sum_0^{n-1} (-)^r \binom{2q}{r} (n-r)^{2q-1} + \\
 &+ (-)^{q-1} \sum_0^{q-1} (-)^r \binom{2q}{r} (q-r)^{2q-1} \dots \dots \dots (1)
 \end{aligned}$$

Au reste, même sans faire appel à la série de Maclaurin, l'égalité ci-dessus posée entre les deux valeurs obtenues pour $-i \operatorname{tg} \frac{i x}{2}$ se laisse développer ultérieurement sous une autre forme, par exemple de la manière suivante.

On a

$$\begin{aligned}
 \sum_0^\infty (-)^q (-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{(2q)!} x^{2q-1} &= 1 - \frac{2}{e^x + 1} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{e^x - 1}{2}} = \\
 &= - \sum_1^\infty (-\tfrac{1}{2})^n (e^x - 1)^n \dots \dots \dots (\alpha)
 \end{aligned}$$

Or, on peut substituer ici

$$(e^x - 1)^n = \sum_0^n (-)^r \binom{n}{r} e^{(n-r)x} = \sum_0^n (-)^r \binom{n}{r} \sum_0^\infty \frac{((n-r)x)^s}{s!}.$$

Cette substitution, à cause de l'absence de toute puissance paire de x dans le premier membre de l'équation précédente, donne d'abord lieu à remarquer que, dans le résultat, le coefficient de chaque terme x^s doit être égal à zéro pour $s = 2q$, c'est-à-dire qu'on doit avoir

$$\sum_1^{2q} (-\tfrac{1}{2})^n \sum_0^{n-1} (-)^r \binom{n}{r} (n-r)^{2q} = 0,$$

(où pour r la limite supérieure n a pu être remplacée par $n-1$, parce que pour $r = n$ le terme $(n-r)^{2q}$ s'évanouit; tandis que pour n la limite supérieure a pu être abaissée de ∞ à $2q$, parce que, comme il a été rappelé plus haut, les

différences $(2q + 1)^{\text{ièmes}}$ de la série des puissances $(2q)^{\text{ièmes}}$, et aussi toutes les différences supérieures, s'annulent d'elles-mêmes). Mais d'autre part cette même substitution, si pour $s = 2q - 1$ on égale entre eux les coefficients de x^{2q-1} , qu'on tienne compte d'un abaissement des limites analogue à celui dont il vient d'être parlé, et qu'on multiplie par $2^{2q-1} \cdot (2q-1)!$, donne la formule

$$\begin{aligned} (-)^{q-1} \frac{2^{2q-2}}{q} T_{2q-1} &= \\ &= \sum_1^{2q-1} n (-)^{n-1} 2^{2q-n-1} \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{n}{r} (n-r)^{2q-1} = \left. \begin{aligned} &= \sum_1^{2q-1} n (-)^{n-1} 2^{2q-n-1} \cdot n \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{n-1}{r} (n-r)^{2q-2}, \end{aligned} \right\} \dots (2) \end{aligned}$$

où, comme forme simplifiée, le dernier membre a pu être ajouté à raison de

$$\binom{n}{r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} = \frac{n}{n-r} \cdot \frac{(n-1)!}{r!(n-r-1)!} = \frac{n}{n-r} \binom{n-1}{r}.$$

Dans le second ou le troisième membre de l'équation (2), pour chacune des $2q - 1$ valeurs de n le coefficient du terme x^{2q-1} , dans le développement de $(e^x - 1)^n$, a été exprimé séparément sous la forme $\sum r$. Mais ces coefficients pour les valeurs successives de n se laissent aussi très bien déduire l'un de l'autre, par une formule récurrente. Prenant, à cet effet, la forme de développement suivante:

$$\frac{(e^x - 1)^n}{n!} = \sum_n^{\infty} s P_{n,s} \frac{x^s}{s!},$$

où, à cause de $e^x - 1 = x + \text{etc.}$, on n'a réellement à faire partir la variable s que de la valeur n comme limite inférieure; et remarquant qu'on a

$$\frac{d}{dx} \frac{(e^x - 1)^n}{n!} = \frac{(e^x - 1)^{n-1}}{(n-1)!} e^x = n \frac{(e^x - 1)^n}{n!} + \frac{(e^x - 1)^{n-1}}{(n-1)!},$$

on obtient, par substitution :

$$\sum_n^{\infty} P_{n,s} \frac{x^s - 1}{(s-1)!} = n \sum_n^{\infty} P_{n,s} \frac{x^s}{s!} + \sum_{n-1}^{\infty} P_{n-1,s} \frac{x^s}{s!} ;$$

et après que dans le second membre la variable arbitraire s a été remplacée par $s-1$, afin de pouvoir éгалer entre eux les coefficients de x^{s-1} dans les deux membres, l'expression de cette égalité donne pour les coefficients P la formule générale de réduction :

$$P_{n,s} = n P_{n,s-1} + P_{n-1,s-1}.$$

En considérant que pour $n=1$ tous les $P_{1,s}=1$ sont connus, et de même pour $s=n$ tous les $P_{n,n}=1$, on parvient facilement, à l'aide de cette formule, à remplir comme il suit le

Tableau des coefficients $P_{n,s}$ de $\frac{x^s}{s!}$ dans $\frac{(e^x - 1)^n}{n!}$.

	$\frac{x^1}{1!}$	$\frac{x^2}{2!}$	$\frac{x^3}{3!}$	$\frac{x^4}{4!}$	$\frac{x^5}{5!}$	$\frac{x^6}{6!}$	$\frac{x^7}{7!}$	etc.
$n=1$	1	1	1	1	1	1	1	
$n=2$		1	3	7	15	31	63	
$n=3$			1	6	25	90	301	
$n=4$				1	10	65	350	
$n=5$					1	15	140	
$n=6$						1	21	
$n=7$							1	
etc.								

La signification de ce tableau est donc celle-ci : pour obtenir le développement de $\frac{(e^x - 1)^n}{n!}$ correspondant à une valeur quelconque de n , on multiplie chacun des coefficients

inscrits dans la ligne horizontale de cet n par le terme placé au-dessus en tête du tableau, et on prend la somme de ces produits. (Rappelons, en passant, que les coefficients du tableau sont les mêmes qui entrent dans les formules pour les différences finies, d'ordre successif, d'une fonction quelconque, exprimées au moyen des dérivées de cette fonction: en effet, pour $y = f(x)$, en combinaison avec $y + \Delta y = f(x + h)$, le théorème de Taylor donne, lorsqu'on y applique une notation symbolique,

$$\Delta y = f(x + h) - f(x) = \sum_1^{\infty} \frac{h^s}{s!} \frac{d^s y}{dx^s} = \left(e^{h \frac{d}{dx}} - 1 \right) y,$$

et en général, par la répétition de la même opération,

$$\Delta^n y = \left(e^{h \frac{d}{dx}} - 1 \right)^n y,$$

de sorte qu'en cette question aussi on arrive, au moins symboliquement, à une expression de la forme $(e^x - 1)^n$ considérée plus haut. De fait, on retrouve le tableau ci-dessus lorsque, prenant le tableau des coefficients p des susdites différences, tel que l'établit entre autres Lobatto (p. 335) au moyen de sa formule de réduction

$$p_r^{(n)} = n \left(p_{r-1}^{(n-1)} + p_{r-1}^{(n)} \right),$$

on le simplifie en divisant les lignes horizontales successives par leurs premiers termes $1! = 1$, $2! = 2$, $3! = 6$, $4! = 24$, $5! = 120$, $6! = 720$, $7! = 5040$, etc.; cette simplification revient, en effet, au passage des coefficients de Lobatto aux nôtres suivant la relation $p_r^{(n)} = n! P_{n,s}$, et au passage, découlant immédiatement du premier, de sa formule de réduction en p à la nôtre en P . Au sujet du tableau ci-dessus donné, j'ai d'ailleurs encore trouvé cités: Lacroix, p. 124 et 300, et L. Euler, *Differentialrechnung*, 2^{er} Theil, 1790, p. 59—63).

En substituant maintenant à $(e^x - 1)^n$, dans la formule (α) , son expression en coefficients P , on obtient

$$\sum_0^{\infty} q (-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{(2q)!} x^{2q-1} = - \sum_1^{\infty} n (-\frac{1}{2})^n n! \sum_n^s P_{n,s} \frac{x^s}{s!}.$$

Dans celle-ci, nous n'insistons pas de nouveau sur la disparition nécessaire du coefficient complet de toute puissance paire de x dans le second membre; par contre, en y égalant l'un à l'autre les coefficients de la puissance impaire générale x^{2q-1} dans les deux membres, après le même abaissement de limite pour n et la même multiplication par $2^{2q-1} \cdot (2q-1)!$ qui ont été effectués en (2), nous arrivons à conclure :

$$(-)^{q-1} \frac{2^{2q-2}}{q} T_{2q-1} = \sum_1^{2q-1} n (-)^{n-1} 2^{2q-n-1} n! P_{n,2q-1} \dots (2')$$

Cette formule, qui en réalité n'est qu'une autre forme, une forme récurrente, de la forme indépendante (2), n'a donc besoin d'emprunter chaque fois au tableau ci-dessus que l'ensemble des coefficients P d'une même colonne d'ordre impair $2q-1$: pour l'application dont il s'agit ici, toutes les colonnes paires sont superflues, et cela nous conduit à construire directement un tableau plus condensé, en conservant toutes les lignes horizontales, mais seulement les colonnes impaires. A cet effet, notre formule de réduction pour P , qui ramène de s à $s-1$, doit être remplacée par une autre, sautant chaque fois de s à $s-2$; or, une pareille formule s'obtient en différenciant de nouveau le premier coefficient différentiel de $\frac{(e^x - 1)^n}{n!}$, trouvé plus haut, et en substituant dans le résultat ce coefficient différentiel lui-même, tant pour n que pour $n-1$; il en résulte

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \frac{(e^x - 1)^n}{n!}}{dx^2} &= n \frac{d \frac{(e^x - 1)^n}{n!}}{dx} + \frac{d \frac{(e^x - 1)^{n-1}}{(n-1)!}}{dx} = \\ &= n^2 \frac{(e^x - 1)^n}{n!} + (2n-1) \frac{(e^x - 1)^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{(e^x - 1)^{n-2}}{(n-2)!}, \end{aligned}$$

c'est-à-dire

$$\sum_n^s P_{n,s} \frac{x^{s-2}}{(s-2)!} = n^2 \sum_n^s P_{n,s} \frac{x^s}{s!} + (2n-1) \sum_{n-1}^s P_{n-1,s} \frac{x^s}{s!} + \sum_{n-2}^s P_{n-2,s} \frac{x^s}{s!},$$

d'où dérive, après remplacement au second membre de s par $s-2$, la formule voulue

$$P_{n,s} = n^2 P_{n,s-2} + (2n-1) P_{n-1,s-2} + P_{n-2,s-2}.$$

Cette formule, qui au besoin pourrait conduire tout aussi bien à la composition des colonnes exclusivement paires qu'à celle des colonnes impaires, sert donc de fondement au tableau suivant, qui dans notre cas suffit.

Tableau des coefficients $P_{n,s}$ des termes impairs $\frac{x^s}{s!}$ dans $\frac{(e^x-1)^n}{n!}$.

	$\frac{x^1}{1!}$	$\frac{x^3}{3!}$	$\frac{x^5}{5!}$	$\frac{x^7}{7!}$	$\frac{x^9}{9!}$	etc.
$n=1$	1	1	1	1	1	
$n=2$		3	15	63	255	
$n=3$		1	25	301	3025	
$n=4$			10	350	7770	
$n=5$			1	140	6951	
$n=6$				21	2646	
$n=7$				1	462	
$n=8$					36	
$n=9$					1	
etc.						

Après avoir tiré du développement de (α) ce qui convenait à l'objet que nous avons en vue, passons à l'établissement d'autres formules, plus simples, pour le calcul indépendant des coefficients des tangentes et par conséquent aussi des nombres de Bernoulli. Nous commencerons par chercher, — parce que nous aurons plus tard à faire un usage répété des résultats de cette recherche, — le développement, tant sous forme indépendante que sous forme récurrente, d'une puissance quelconque du sinus, en fonction des puissances de l'arc. A cet effet, la formule

$$(2i \sin x)^n = (e^{ix} - e^{-ix})^n = \sum_0^n (-)^r \binom{n}{r} (e^{ix})^{n-r} (e^{-ix})^r = \\ = \sum_0^n (-)^r \binom{n}{r} e^{(n-2r)ix} = \sum_0^n (-)^r \binom{n}{r} \sum_0^\infty \frac{((n-2r)ix)^s}{s!}$$

peut servir de point de départ. Mais, comme $\frac{\sin x}{x}$ et par con-

séquent aussi $\left(\frac{\sin x}{x}\right)^n$ ne contiennent que les puissances paires positives de x , il ne peut entrer dans le dernier membre de la formule que des puissances de la forme x^{n+2s} . En y remplaçant donc s par $n+2s$, renversant l'ordre des deux sommations, et divisant par i^n , on obtient d'abord

$$(2 \sin x)^n = \sum_0^\infty (-)^s \frac{x^{n+2s}}{(n+2s)!} \sum_0^n (-)^r \binom{n}{r} (n-2r)^{n+2s}.$$

Dans cette formule, toutefois, le nombre des termes placés sous le second signe Σ peut être réduit de moitié, parce qu'on a toujours

$$(-)^r \binom{n}{r} (n-2r)^{n+2s} = (-)^{n-r} \binom{n}{n-r} (n-2(n-r))^{n+2s},$$

c'est-à-dire, que deux termes en r et $n-r$, également éloignés du milieu, sont toujours égaux l'un à l'autre; en divisant donc

par 2, et remarquant qu'en cas de n pair le terme du milieu, pour $r = \frac{n}{2}$, s'annule de lui-même, et qu'alors il est en outre permis d'écrire partout $n - 2r = 2 \left(\frac{n}{2} - r \right)$, on trouve

$$2^{n-1} \sin^n x = \begin{cases} \text{(pour } n \text{ impair)} \\ \sum_0^\infty s (-)^s \frac{x^{n+2s}}{(n+2s)!} \sum_0^{\frac{n-1}{2}} r (-)^r \binom{n}{r} (n-2r)^{n+2s}, \\ \text{(pour } n \text{ pair)} \\ \sum_0^\infty s (-)^s \frac{(2x)^{n+2s}}{(n+2s)!} \sum_0^{\frac{n}{2}-1} r (-)^r \binom{n}{r} \left(\frac{n}{2} - r \right)^{n+2s}. \end{cases} \quad ..(\beta)$$

Cherchons maintenant, pour la même fonction $\sin^n x$, le développement avec coefficients récurrents. Posons, à cet effet,

$$\frac{\sin^n x}{n!} = \sum_0^\infty s (-)^s Q_{n,n+2s} \frac{x^{n+2s}}{(n+2s)!}, \quad \dots (\beta')$$

puis faisons usage de

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \frac{\sin^n x}{n!}}{dx^2} &= \frac{d \frac{\sin^{n-1} x \cos x}{(n-1)!}}{dx} = \frac{-\sin^n x + (n-1) \sin^{n-2} x (1 - \sin^2 x)}{(n-1)!} = \\ &= -n^2 \frac{\sin^n x}{n!} + \frac{\sin^{n-2} x}{(n-2)!}, \end{aligned}$$

nous aurons, par substitution,

$$\begin{aligned} \sum_0^\infty s (-)^s Q_{n,n+2s} \frac{x^{n+2s-2}}{(n+2s-2)!} &= -n^2 \sum_0^\infty s (-)^s Q_{n,n+2s} \frac{x^{n+2s}}{(n+2s)!} + \\ &+ \sum_0^\infty s (-)^s Q_{n-2,n+2s-2} \frac{x^{n+2s-2}}{(n+2s-2)!}. \end{aligned}$$

Si dans le premier terme du second membre de cette équation on remplace l'indice variable s par $s-1$, afin de pouvoir équaler entre eux les coefficients de x^{n+2s-2} dans les deux membres, l'expression de cette égalité donne la formule de réduction

$$Q_{n,n+2s} = n^2 Q_{n,n+2s-2} + Q_{n-2,n+2s-2}$$

pour les coefficients Q . Bien que cette formule, combinée avec (β') , convienne tout aussi bien pour les valeurs paires de n que pour les valeurs impaires, il faut reconnaître que pour n pair l'introduction de coefficients numériques plus petits, Q' , est possible et, dans l'application, préférable. Supposons, en effet, qu'en ce cas chacun des nouveaux coefficients Q' soit lié au coefficient primitif homologue Q par la relation $Q_{n,n+2s} = 2^{2s} Q'_{n,n+2s}$ (où l'exposant de 2 est donc toujours égal à la différence des deux indices de Q ou de Q'); on peut alors, en premier lieu, écrire la formule (β') , en la multipliant par 2^n , sous la forme

$$\frac{(2 \sin x)^n}{n!} = \sum_0^{\infty} (-)^s Q'_{n,n+2s} \frac{(2x)^{n+2s}}{(n+2s)!} \dots (\beta'')$$

et, en second lieu, calculer les coefficients Q' , qu'elle renferme maintenant, par la formule de réduction

$$Q'_{n,n+2s} = \left(\frac{n}{2}\right)^2 Q'_{n,n+2s-2} + Q'_{n-2,n+2s-2},$$

qui résulte de la formule en Q ci-dessus trouvée, moyennant la division successive de ses trois termes par les trois valeurs $2(n+2s)-n$, $2 \cdot 2(n+2s-2)-n$ et $2(n+2s-2)-(n-2)$, dont chacune est égale à 2^{2s} . En remarquant maintenant, d'une part, que dans (β') pour $n=1$, à cause de

$$\frac{\sin^1 x}{1!} = \sum_0^{\infty} (-)^s \frac{x^{1+2s}}{(1+2s)!},$$

on connaît tous les $Q_{1.1+2s} = 1$, et pour $s = 0$ tous les $Q_{n.n} = 1$, et, d'autre part, que dans (β'') pour $n = 2$, à cause de

$$\frac{(2 \sin x)^2}{2!} = 1 - \cos 2x = \sum_0^{\infty} (-)^s \frac{(2x)^{2+2s}}{(2+2s)!},$$

on connaît également tous les $Q'_{2.2+2s} = 1$, et pour $s = 0$ tous les $Q'_{n.n} = 1$, on obtient sans peine les deux tableaux suivants, applicables respectivement aux deux systèmes, impair et pair, ci-dessus considérés.

Tableau des coefficients $Q_{n.n+2s}$ de $\frac{x^{n+2s}}{(n+2s)!}$ dans $(-)^{\frac{n-1}{2}} \frac{\sin^n x}{n!}$ (pour n impair).

	$\frac{x^1}{1!}$	$-\frac{x^3}{3!}$	$\frac{x^5}{5!}$	$-\frac{x^7}{7!}$	$\frac{x^9}{9!}$	$-\frac{x^{11}}{11!}$	etc.
$n = 1$	1	1	1	1	1	1	
$n = 3$		1	10	91	820	7381	
$n = 5$			1	35	966	24970	
$n = 7$				1	84	5082	
$n = 9$					1	165	
$n = 11$						1	
etc.							

Tableau des coefficients $Q'_{n, n+2s}$ de $\frac{(2x)^{n+2s}}{(n+2s)!}$ dans

$$(-)^{\frac{n}{2}-1} \frac{(2 \sin x)^n}{n!} \text{ (pour } n \text{ pair).}$$

	$\frac{(2x)^2}{2!}$	$\frac{(2x)^4}{4!}$	$\frac{(2x)^6}{6!}$	$\frac{(2x)^8}{8!}$	$\frac{(2x)^{10}}{10!}$	$\frac{(2x)^{12}}{12!}$	etc.
$n = 2$	1	1	1	1	1	1	
$n = 4$		1	5	21	85	341	
$n = 6$			1	14	147	1408	
$n = 8$				1	30	627	
$n = 10$					1	55	
$n = 12$						1	
etc.							

Dans chacun de ces tableaux, de même que dans le tableau donné tout d'abord, le développement de la fonction inscrite en tête, pour une valeur désignée de n , est formé de la somme algébrique des produits obtenus en multipliant les coefficients de la ligne horizontale de cet n par les termes en x placés au-dessus d'eux.

En ce qui concerne maintenant l'usage que nous voulons faire des formules (β) , (β') et (β'') trouvées pour $\sin^n x$, nous remarquons d'abord qu'au lieu du développement de $tg \frac{x}{2}$ on a immédiatement devant soi — ce qui est préférable dans le cas actuel — le développement, suivant les puissances impaires ascendantes de $\sin x$, de $tg x$ elle-même, savoir

$$tg x = \frac{\sin x}{\cos x} = \sin x (1 - \sin^2 x)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{2.4.6 \dots (2n)} \sin^{2n+1} x;$$

on y voit que, pour le terme indiqué par $n = 0$, il faut attribuer la valeur 1 non seulement, en vertu de ce qui a été dit à l'origine, au dénominateur $2.4.6... (2n) = 2^n . n!$ de la fraction ci-dessus, mais aussi au numérateur, à considérer sous la forme $\frac{(-1) . 1 . 3 . 5 ... (2n-1)}{-1}$, et par consé-

quent à la fraction elle-même. En substituant maintenant dans le premier membre sa valeur exprimée en coefficients des tangentes, et dans le dernier, pour la puissance impaire générale de $\sin x$, la valeur qui, à la suite du remplacement de n par $2n+1$, résulte soit de la première formule (β) soit de la formule (β'), on dispose de la double égalité

$$\begin{aligned} \sum_0^{\infty} q \frac{T_{2q-1}}{(2q)!} (2x)^{2q-1} &= \sum_0^{\infty} n \left\{ \frac{1.3.5... (2n-1)}{2.4.6... (2n)} \cdot \frac{1}{2^{2n}} \right. \\ &\quad \left. \sum_0^{\infty} s (-)^s \frac{x^{2n+2s+1}}{(2n+2s+1)!} \sum_0^n r (-)^r \binom{2n+1}{r} (2n-2r+1)^{2n+2s+1} \right\} = \\ &= \sum_0^{\infty} n \left\{ \frac{1.3.5... (2n-1)}{2.4.6... (2n)} \cdot (2n+1)! \right. \\ &\quad \left. \sum_0^{\infty} s (-)^s Q_{2n+1, 2n+2s+1} \frac{x^{2n+2s+1}}{(2n+2s+1)!} \right\}. \end{aligned}$$

Après avoir pris dans le second et dans le troisième membre $s = q - n - 1$, afin de pouvoir y mettre en évidence la même puissance x^{2q-1} que dans le premier membre, il ne reste plus qu'à égaliser entre eux les coefficients de cette puissance dans les trois membres, pour pouvoir conclure, après multiplication par $(-)^{q-1} (2q-1)!$, aux deux formules suivantes pour le coefficient général des tangentes, la première sous forme indépendante, la seconde exprimée en coefficients récurrents Q :

$$\begin{aligned}
 (-)^{q-1} \frac{2^{2q-2}}{q} T_{2q-1} &= \sum_0^{q-1} \left\{ (-)^n \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{2.4.6 \dots (2n)} \cdot \frac{1}{2^{2n}} \right. \\
 &\quad \left. \sum_0^n (-)^r \binom{2n+1}{r} (2n-2r+1)^{2q-1} \right\} \dots \dots (3) \\
 &= \sum_0^{q-1} (-)^n (1.3.5 \dots (2n-1))^2 (2n+1) Q_{2n+1, 2q-1}; \dots (3')
 \end{aligned}$$

la limite supérieure de n a de nouveau pu être abaissée ici de ∞ à $q-1$, parce que dans (3) la $(2n+1)^{\text{ième}}$ différence de la série des $(2q-1)^{\text{ièmes}}$ puissances des nombres impairs successifs s'évanouit d'elle-même pour chaque $2n+1 > 2q-1$, ou, ce qui est équivalent, parce que dans (3') les coefficients $Q_{2n+1, 2q-1}$, à prendre dans une même colonne de l'avant-dernier tableau, viendraient évidemment à manquer dès qu'on aurait, ici également, $2n+1 > 2q-1$.

Le développement

$$\operatorname{tg} x = \sqrt{\frac{1 - \cos 2x}{1 + \cos 2x}} = \frac{1 - (1 - \sin^2 2x)^{\frac{1}{2}}}{\sin 2x} = \sum_0^{\infty} n \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{2.4.6 \dots (2n+2)} \sin^{2n+1} 2x,$$

qui ne procède plus suivant les puissances impaires ascendantes de $\sin x$, mais suivant celles de $\sin 2x$, peut, lui aussi, fournir un couple de formules, à peu près de même forme que les précédentes, pour le coefficient général des tangentes. En effectuant exactement les mêmes opérations que ci-dessus, et en outre une division par 2^{2q-2} , on trouve:

$$\begin{aligned}
 (-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{q} &= \sum_0^{q-1} \left\{ (-)^n \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{2.4.6 \dots (2n+2)} \cdot \frac{1}{2^{2n-1}} \right. \\
 &\quad \left. \sum_0^n (-)^r \binom{2n+1}{r} (2n-2r+1)^{2q-1} \right\} \dots \dots (4) \\
 &= \sum_0^{q-1} (-)^n \frac{(1.3.5 \dots (2n-1))^2 (2n+1)}{n+1} Q_{2n+1, 2q-1} \dots (4')
 \end{aligned}$$

Au lieu de la tangente elle-même, on peut, avec un succès au moins égal quant à la simplicité du résultat, prendre pour point de départ du calcul son coefficient différentiel: on obtient ainsi des développements appropriés, non seulement, comme plus haut, en $\sin x$ et en $\sin 2x$, mais, de plus, en $\sin \frac{x}{2}$. On peut en effet écrire — pour ce qui concerne la seconde ligne en substituant à $\operatorname{tg} x$ le développement trouvé en dernier lieu —

$$\frac{d \operatorname{tg} x}{dx} = \frac{1}{\cos^2 x} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1 - \sin^2 x} = \sum_0^{\infty} \sin^{2n} x \\ 2 \frac{\operatorname{tg} x}{\sin 2x} = 2 \sum_0^{\infty} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots (2n+2)} \sin^{2n} 2x \\ \left(1 - 2 \sin \frac{x}{2}\right)^{-2} = \sum_0^{\infty} n(n+1) 2^n \sin^{2n} \frac{x}{2}, \end{array} \right.$$

où l'on a affaire, comme on voit, aux puissances paires successives du sinus de x , ou de $2x$, ou de $\frac{x}{2}$. Prenons par exemple la première ligne et appliquons, après remplacement de n par $2n$, soit la seconde formule (β), soit la formule (β''); en remarquant toutefois que l'applicabilité de ces deux formules elles-mêmes ne commence qu'à $n=2$, donc, après le susdit remplacement, qu'à $n=1$, d'où résulte l'obligation de mettre séparément en évidence, dans chacun des trois développements obtenus pour $\frac{d \operatorname{tg} x}{dx}$, le terme correspondant à $n=0$, c'est-à-dire l'unité; la première ligne donne alors

$$\begin{aligned}
& \sum_0^{\infty} q \frac{2(2q-1) T_{2q-1}}{(2q)!} (2x)^{2q-2} = \\
& = 1 + \sum_1^{\infty} n \frac{1}{2^{2n-1}} \sum_0^{\infty} s (-)^s \frac{(2x)^{2n+2s}}{(2n+2s)!} \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{2n}{r} (n-r)^{2n+2s} = \\
& = 1 + \sum_1^{\infty} n \frac{(2n)!}{2^{2n}} \sum_0^{\infty} s (-)^s Q'_{2n, 2n+2s} \frac{(2x)^{2n+2s}}{(2n+2s)!}.
\end{aligned}$$

Si ensuite, pour pouvoir égaliser entre eux les coefficients de $(2x)^{2q-2}$, on pose de nouveau $s = q - n - 1$ dans le second et le troisième membre, on obtient, après multiplication par $(-)^{q-1}(2q-2)!$, le système :

$$\begin{aligned}
(-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{q} &= \sum_1^{q-1} n (-)^n \frac{1}{2^{2n-1}} \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{2n}{r} (n-r)^{2q-2} \dots (5) \\
&= \sum_1^{q-1} n (-)^n \frac{(2n)!}{2^{2n}} Q'_{2n, 2q-2} \dots \dots \dots (5')
\end{aligned}$$

où, pour la même raison que plus haut, la limite supérieure de n a pu être abaissée de ∞ à $q-1$.

De la même manière, la seconde ligne donne lieu à la double formule :

$$\begin{aligned}
& (-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{q} = \\
& = \sum_1^{q-1} n (-)^n \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{2.4.6 \dots (2n+2)} 2^{2(q-n)} \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{2n}{r} (n-r)^{2q-2} \dots (6) \\
& = \sum_1^{q-1} n (-)^n \frac{(1.3.5 \dots (2n-1))^2}{2n+2} 2^{2q-2n-1} Q'_{2n, 2q-2}, \dots \dots (6')
\end{aligned}$$

et la troisième ligne à la double formule :

$$(-)^{q-1} \frac{2^{2q-2}}{q} T_{2q-1} = \sum_1^{q-1} n (-)^n \frac{n+1}{2^{n-1}} \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{2n}{r} (n-r)^{2q-2} \quad (7)$$

$$= \sum_1^{q-1} n (-)^n \frac{(n+1)(2n)!}{2^n} Q'_{2n, 2q-2} \dots \quad (7')$$

On obtient des formules un peu plus compliquées en partant du second coefficient différentiel de $\operatorname{tg} x$, ce qui peut convenablement se faire ici sous la double forme

$$\frac{d^2 \operatorname{tg} x}{dx^2} = \frac{2 \sin x}{\cos^3 x} = \left\{ \begin{aligned} & 2 \sin x (1 - \sin^2 x)^{-\frac{3}{2}} = 2 \sum_0^{\infty} n \frac{1.3.5 \dots (2n+1)}{2.4.6 \dots (2n)} \sin^{2n+1} x \\ & 2^2 \frac{(1 - \cos 2x)^2}{\sin^3 2x} = 2^2 \frac{2 - \sin^2 2x - 2(1 - \sin^2 2x)^{\frac{1}{2}}}{\sin^3 2x} = \\ & = 2^3 \sum_0^{\infty} n \frac{1.3.5 \dots (2n+1)}{2.4.6 \dots (2n+4)} \sin^{2n+1} 2x, \end{aligned} \right.$$

de sorte que dans ces deux cas la première formule (β) et la formule (β') pour les puissances impaires du sinus sont de nouveau à employer. On a alors, en procédant comme précédemment, à pratiquer les opérations suivantes : substituer les deux susdites formules, après y avoir remplacé n par $2n+1$ et en outre, dans le second cas, x par $2x$; remarquer que dans le premier membre, qui se transforme en

$$\sum_0^{\infty} q \frac{2^2 (2q-1)(2q-2)}{(2q)!} \frac{T_{2q-1}}{(2x)^{2q-3}}$$

et où l'application ne commence en fait, de même que dans les résultats à trouver, qu'à $q=2$, il n'est même pas nécessaire d'écrire 2 au lieu de 0 pour la limite inférieure, puisque pour $q=0$ le facteur T_{-1} et pour $q=1$ le facteur $2q-2$ s'évanouissent d'eux-mêmes; prendre maintenant $s=q-n-2$ en vue de l'égalité à établir entre les coefficients de x^{2q-3} ou de

$(2x)^{2q-3}$; enfin, multiplier par $(-)^{q-1} (2q-3)!$ et appliquer à la limite supérieure de n l'abaissement maintenant permis de ∞ à $q-2$. Les résultats sont: dans le premier cas, le système

$$(-)^{q-1} \frac{2^{2q-2}}{q} T_{2q-1} = \sum_0^{q-2} \binom{n}{n} \left\{ (-)^{n-1} \frac{1.3.5 \dots (2n+1)}{2.4.6 \dots (2n)} \cdot \frac{1}{2^{2n-1}} \right. \\ \left. \sum_0^n \binom{n}{r} (-)^r \binom{2n+1}{r} (2n-2r+1)^{2q-3} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

$$= 2 \sum_0^{q-2} \binom{n}{n} (-)^{n-1} (1.3.5 \dots (2n+1))^2 Q_{2n+1.2q-3}, \dots (8')$$

et dans le second cas, le système

$$(-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{q} = \sum_0^{q-2} \binom{n}{n} \left\{ (-)^{n-1} \frac{1.3.5 \dots (2n+1)}{2.4.6 \dots (2n+4)} \cdot \frac{1}{2^{2n-2}} \right. \\ \left. \sum_0^n \binom{n}{r} (-)^r \binom{2n+1}{r} (2n-2r+1)^{2q-3} \right\} \dots \dots \dots (9)$$

$$= 2^2 \sum_0^{q-2} \binom{n}{n} (-)^{n-1} \frac{(1.3.5 \dots (2n+1))^2}{(2n+2)(2n+4)} Q_{2n+1.2q-3} \dots (9')$$

Si l'on voulait opérer d'une manière analogue sur les coefficients différentiels plus élevés de $tg x$, on pourrait, pour en obtenir le développement suivant les puissances de $\sin x$, faire de nouveau usage, comme il va être dit, de formules de réduction; ces formules pourraient d'ailleurs servir aussi, presque sans changement, au développement suivant $\sin 2x$, et de plus, pour les coefficients différentiels impairs, au développement suivant $\sin \frac{x}{2}$. Supposons qu'en général pour une certaine valeur de p on ait déjà trouvé

$$\frac{d^p tg x}{d x^p} = \sum_0^\infty N_{p.n} \sin^{2n+\alpha} x,$$

où le coefficient $N_{p,n}$ est donc une fonction connue de l'indicateur de rang n , tandis que, comme on va le voir, pour p impair on a toujours $\alpha = 0$ et pour p pair toujours $\alpha = 1$; on obtient alors, en différentiant deux fois: $\frac{d^{p+2} \operatorname{tg} x}{dx^{p+2}}$, à savoir:

$$\begin{aligned} \sum_0^\infty n N_{p+2,n} \sin^{2n+\alpha} x &= \frac{d \sum_0^\infty (2n+\alpha) N_{p,n} \sin^{2n+\alpha-1} x \cos x}{dx} = \\ &= \sum_0^\infty (2n+\alpha) N_{p,n} \{ (2n+\alpha-1) \sin^{2n+\alpha-2} x (1-\sin^2 x) - \sin^{2n+\alpha} x \} = \\ &= \sum_0^\infty (2n+\alpha-1) (2n+\alpha) N_{p,n} \sin^{2n+\alpha-2} x - \\ &\quad - \sum_0^\infty (2n+\alpha)^2 N_{p,n} \sin^{2n+\alpha} x, \end{aligned}$$

et par conséquent, en remplaçant n par $n+1$ dans le premier terme du dernier membre, puis égalant entre eux les coefficients de $\sin^{2n+\alpha} x$ dans les deux membres extrêmes:

$$N_{p+2,n} = (2n+\alpha+1) (2n+\alpha+2) N_{p,n+1} - (2n+\alpha)^2 N_{p,n}.$$

Ou séparément: pour p impair, remplacé par $2p+1$,

$$N_{2p+3,n} = (2n+1) (2n+2) N_{2p+1,n+1} - (2n)^2 N_{2p+1,n};$$

et pour p pair, remplacé par $2p$,

$$N_{2p+2,n} = (2n+2) (2n+3) N_{2p,n+1} - (2n+1)^2 N_{2p,n},$$

tandis que dans ce dernier cas on peut encore introduire utilement, suivant

$$N_{2p,n} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots (2n)} N'_{2p,n},$$

des fonctions plus simples N' , pour lesquelles il vient alors

$$N'_{2p+2,n} = (2n+1) \{ (2n+3) N'_{2p,n+1} - (2n+1) N'_{2p,n} \}.$$

On a donc en général les deux types

$$\frac{d^{2p+1} \operatorname{tg} x}{dx^{2p+1}} = \sum_0^{\infty} N_{2p+1.n} \sin^{2n} x$$

et

$$\frac{d^{2p} \operatorname{tg} x}{dx^{2p}} = \sum_0^{\infty} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots (2n)} N'_{2p.n} \sin^{2n+1} x.$$

Partant maintenant, pour $p=0$, des développements suivant $\sin x$ assignés plus haut à $\operatorname{tg} x$ et à $\frac{d \operatorname{tg} x}{dx}$, c'est-à-dire de

$N'_{0.n}=1$ pour le second type et de $N_{1.n}=1$ pour le premier; puis appliquant alternativement les formules de réduction qui viennent d'être trouvées pour les fonctions $N'_{2p+2.n}$ et $N_{2p+3.n}$, on obtient pour les deux types en question:

$N'_{2.n}=2(2n+1)$ (en accord avec la valeur déjà calculée directement pour $\frac{d^2 \operatorname{tg} x}{dx^2}$),

$$\begin{aligned} N_{3.n} &= 2(3n+1), \quad N'_{4.n} = 16(2n+1)(n+1), \\ N_{5.n} &= 4(15n^2+15n+4), \quad N'_{6.n} = 16(2n+1)(12n^2+28n+17), \\ N_{7.n} &= 8(105n^3+210n^2+147n+34), \text{ etc.} \end{aligned}$$

On voit que ces fonctions se compliquent assez rapidement et ne suivent, ni l'une ni l'autre, quelque loi bien apparente; or, par là se trouverait annihilé, et au-delà, l'avantage qu'offrirait l'emploi des coefficients différentiels ascendants de $\operatorname{tg} x$, à savoir de donner, pour le coefficient général des tangentes, des formules qui seraient composées d'un nombre de plus en plus petit de termes en n et qui contiendraient en outre, dans chacun de ces termes, des puissances de moins en moins élevées. Aussi, renonçant à poursuivre cette voie, nous nous bornerons à mentionner que du troisième coefficient différentiel, relativement encore simple,

$$\frac{d^3 \operatorname{tg} x}{dx^3} = \sum_0^{\infty} N_{3.n} \sin^{2n} x = 2 \sum_0^{\infty} (3n+1) \sin^{2n} x,$$

résulte, par la méthode indiquée, le système de formules suivant (qui, cependant, ne peut s'appliquer qu'à partir de $q=3$) :

$$(-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{q} = \sum_1^q n (-)^{n-1} \frac{3n+1}{2^{2n}} \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{2n}{r} (n-r)^{2q-4} \dots (10)$$

$$= \sum_1^q n (-)^{n-1} \frac{(3n+1)(2n)!}{2^{2n+1}} Q'_{2n, 2q-4} \dots (10')$$

Ainsi qu'on peut le prévoir d'après ce qui précède, les formules à déduire par intégration, au lieu de par différenciation, sont composées d'un plus grand nombre de termes en n . Nous serons donc bref à leur égard et transcrivons seulement la double formule initiale :

$$\int \operatorname{tg} x dx = -\operatorname{Nap. log.} \cos x = \begin{cases} -\frac{1}{2} \operatorname{Nap. log.} (1 - \sin^2 x) = \frac{1}{2} \sum_1^\infty n \frac{\sin^{2n} x}{n} \\ -\operatorname{Nap. log.} \left(1 - 2 \sin^2 \frac{x}{2}\right) = \sum_1^\infty n \frac{\sin^{2n} \frac{x}{2}}{n} \end{cases}$$

et le double système qui en dérive :

$$(-)^{q-1} \frac{T_{2q-1}}{q} = \sum_1^q n (-)^{n-1} \frac{1}{n \cdot 2^{2n-2}} \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{2n}{r} (n-r)^{2q} \dots (11)$$

$$= \sum_1^q n (-)^{n-1} \frac{(2n)!}{n \cdot 2^{2n-1}} Q'_{2n, 2q} \dots (11')$$

et

$$(-)^{q-1} \frac{2^{2q-2}}{q} T_{2q-1} = \sum_1^q n (-)^{n-1} \frac{1}{n \cdot 2^{n-1}} \sum_0^{n-1} r (-)^r \binom{2n}{r} (n-r)^{2q} \dots (12)$$

$$= \sum_1^q n (-)^{n-1} \frac{(2n)!}{n \cdot 2^n} Q'_{2n, 2q} \dots (12')$$

Afin de mettre clairement en évidence, par un exemple déterminé, le plus ou moins de simplicité de toutes les for-

mules obtenues pour les coefficients des tangentes, jusques et y compris (12)(12'), on a réuni à la fin de cette Section, dans le Mémoire original, les formes complètement développées qu'elles fournissent pour $q = 4$, c'est-à-dire pour le quatrième coefficient T_7 . De cet ensemble nous ne reproduisons ici, pour abrégér, que la formule de Laplace :

$$-\frac{2^6}{4} T_7 = 2 \left\{ 1 - \left(2^7 - \binom{8}{1} \right) + \left(3^7 - \binom{8}{1} 2^7 + \binom{8}{2} \right) \right\} - \\ - \left(4^7 - \binom{8}{1} 3^7 + \binom{8}{2} 2^7 - \binom{8}{3} \right) (1)$$

et la double formule :

$$-\frac{T_7}{4} = \frac{4}{2^2} - 7 \cdot \frac{2^4 - \binom{4}{1}}{2^4} (10)$$

$$= \frac{4 \cdot 2!}{2^3} \cdot 1 - \frac{7 \cdot 4!}{2^5} \cdot 1, (10')$$

laquelle, tout en conduisant comme toutes les autres au résultat final $T_7 = 17$, l'emporte sur toutes, et par le nombre moindre des termes ou des coefficients Q' , et par le degré moins élevé des puissances qui entrent dans ces termes. Cela n'empêche pas, toutefois, que lorsqu'il s'agit de calculer réellement quelques coefficients des tangentes successifs, à partir du premier, on pourra en général y parvenir plus simplement que par les formules indépendantes dont il est question ici, notamment, au moyen des formules récurrentes périodiques développées dans mon Mémoire antérieur. En m'appuyant sur la page 415 de ce Mémoire (*Arch. néerl.*, T. XVI), je rapporterai, comme exemples concis pour la période 3, les formules (sous forme bernoullienne)

$$\binom{15}{0} B_{-1} - \binom{15}{6} B_5 + \binom{15}{12} B_{11} = -\frac{15}{3},$$

$$\binom{17}{2} B_1 - \binom{17}{8} B_7 + \binom{17}{14} B_{13} = \frac{17}{3},$$

$$\binom{19}{4} B_3 - \binom{19}{10} B_9 + \binom{19}{16} B_{15} = \frac{1}{2} \cdot \frac{19}{3},$$

qui peuvent donc successivement servir, après qu'ont été calculés par la même voie d'abord B_{-1} ou B_1 ou B_3 , puis B_5 ou B_7 ou B_9 , à déterminer aussi B_{11} ou B_{13} ou B_{15} .

A la page 412 de mon Mémoire antérieur j'ai aussi fait mention des deux relations récurrentes interrompues trouvées entre les nombres de Bernoulli par M. A. Stern, *Beiträge zur Theorie der Bernoulli'schen und Euler'schen Zahlen*, dans *Abhandl. der Kön. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, T. 23, 1878, p. 7—8 (voir aussi *id.*, 2^{er} *Beitrag*, dans *id.*, T. 26, 1880, p. 3—45). Dans le premier de mes deux nouveaux articles hollandais j'ai également développé, quoique sous une forme un peu différente, de semblables relations interrompues — c'est-à-dire ne revenant pas sur tous les nombres antérieurs, mais seulement sur quelques-uns d'entre eux qui précèdent immédiatement —; ces relations s'exprimaient de nouveau plus simplement en coefficients des tangentes qu'en nombres de Bernoulli, et elles s'exprimaient mieux encore en d'autres coefficients, intimement liés aux premiers. Ici, sans entrer dans le détail des opérations elles-mêmes, je communiquerai seulement les résultats obtenus à ce sujet.

Posant $t = tg \frac{x}{2}$, j'ai d'abord établi les deux formes

$$(p-1)! t^p = \left\{ \begin{array}{l} \text{(pour } p \text{ impair)} \\ \sum_{r=0}^{\frac{p-1}{2}} (-)^r A_{p-2r} \frac{d^{p-2r-1} t}{d x^{p-2r-1}}, \\ \text{(pour } p \text{ pair)} \\ \sum_{r=0}^{\frac{p-1}{2}} (-)^r A_{p-2r} \frac{d^{p-2r-1} t}{d x^{p-2r-1}} + (-)^{\frac{p}{2}} A_{p-p} \end{array} \right\} \dots (y)$$

auxquelles s'applique en général la formule de réduction $A_{p+1, 2r} = 2 A_{p, 2r} + (p-1)p A_{p-1, 2r-2}$, avec les formules particulières $A_{p+1, 0} = 2 A_{p, 0}$ et (pour p impair) $A_{p+1, p+1} = (p-1)p A_{p-1, p-1}$, mais avec la formule d'exception (pour p pair) $A_{p+1, p} = (p-1)p A_{p-1, p-2}$. Il en résulta ce

Tableau des coefficients $A_{p, 2r}$ de $(-)^r \frac{d^{p-2r-1} t}{d x^{p-2r-1}}$ dans $(p-1)! t^p$,

$p = 1$	(2 ; 1.2)	{1}
$p = 2$	(2 ; 2.3)	{2, (1)}
$p = 3$	(2 ; 3.4)	{2 (2, 1)}
$p = 4$	(2 ; 4.5)	{2 (4, 8, (3))}
$p = 5$	(2 ; 5.6)	{8 (2, 10, 3)}
$p = 6$	(2 ; 6.7)	{8 (4, 40, 46, (15))}
$p = 7$	(2 ; 7.8)	{16 (4, 70, 196, 45)}
$p = 8$	(2 ; 8.9)	{16 (8, 224, 1232, 1056, (315))}
$p = 9$	(2 ; 9.10)	{128 (2, 84, 798, 1636, 315)}
etc.		

donnant, par exemple,

$$5! t^6 = 8 \left(4 \frac{d^5 t}{d x^5} - 40 \frac{d^3 t}{d x^3} + 46 \frac{d t}{d x} - 15 \right)$$

et

$$6! t^7 = 16 \left(4 \frac{d^6 t}{d x^6} - 70 \frac{d^4 t}{d x^4} + 196 \frac{d^2 t}{d x^2} - 45 t \right)$$

En introduisant ensuite, au lieu des coefficients des tangentes T eux-mêmes, d'autres coefficients T' liés aux premiers par la relation simple $T'_{2q-1} = \frac{T_{2q-1}}{2q}$, de sorte qu'il venait

$$t = tg \frac{x}{2} = \sum_q^{\infty} \frac{T'_{2q-1}}{(2q-1)!} x^{2q-1},$$

j'ai obtenu les susdites relations récurrentes interrompues entre les coefficients T' , savoir, en premier lieu :

$$\text{(pour } p \text{ impair)} \sum_0^{\frac{p-1}{2}} (-)^r A_{p,2r} T'_{p-2r+2s} = 0 \quad \left(\text{pour } s=1 \text{ jusqu'à } \frac{p-3}{2} \right),$$

$$\text{(pour } p \text{ pair)} \sum_0^{\frac{p}{2}-1} (-)^r A_{p,2r} T'_{p-2r-1} + (-)^{\frac{p}{2}} A_{p,p} = 0$$

$$\text{et } \sum_0^{\frac{p}{2}-1} (-)^r A_{p,2r} T'_{p-2r+2s-1} = 0 \quad \left(\text{pour } s=1 \text{ jusqu'à } \frac{p}{2} - 1 \right),$$

et ensuite :

(pour p impair et pour p pair)

$$\sum_0^{\frac{p-1}{2} \text{ ou } \frac{p}{2}-1} (-)^r A_{p,2r} T'_{2p-2r-1} = \frac{(p-1)! p!}{2^p},$$

$$\sum_0^{\frac{p-1}{2} \text{ ou } \frac{p}{2}-1} (-)^r A_{p,2r} T'_{2p-2r+1} = \frac{p! (p+2)!}{3 \cdot 2^{p+2}},$$

etc.

Pour $p=6$, par exemple, on a le système :

$$\begin{aligned} 4 T'_5 - 40 T'_3 + 46 T'_1 - 15 &= 0 \\ 4 T'_7 - 40 T'_5 + 46 T'_3 &= 0 \\ 4 T'_9 - 40 T'_7 + 46 T'_5 &= 0 \\ 8 (4 T'_{11} - 40 T'_9 + 46 T'_7) &= \frac{5! 6!}{2^6} \\ 8 (4 T'_{13} - 40 T'_{11} + 46 T'_9) &= \frac{6! 8!}{3 \cdot 2^8} \end{aligned}$$

etc.

et pour $p=7$ le système :

$$4 T'_7 - 70 T'_5 + 196 T'_3 - 45 T'_1 = 0$$

$$4 T'_9 - 70 T'_7 + 196 T'_5 - 45 T'_3 = 0$$

$$4 T'_{11} - 70 T'_9 + 196 T'_7 - 45 T'_5 = 0$$

$$16 (4 T'_{13} - 70 T'_{11} + 196 T'_9 - 45 T'_7) = \frac{6!7!}{2^7}$$

$$16 (4 T'_{15} - 70 T'_{13} + 196 T'_{11} - 45 T'_9) = \frac{7!9!}{3 \cdot 2^9}$$

etc.

Revenant aux deux relations de Stern mentionnées ci-dessus, je les considérai plus particulièrement dans le cas où elles contenaient le moins de termes, et, après une légère réduction, je reconnus qu'elles se confondaient alors sous la forme commune

$$\sum_0^{\frac{q-1}{2} \text{ ou } \frac{q}{2}} (-)^r \frac{2q-2r+1}{2r+1} \binom{q}{2r} B_{2q-2r-1} = \begin{cases} (\text{pour } q=1) \frac{1}{2} \\ (\text{pour } q>1) 0 \end{cases},$$

donnant, si l'on prend successivement $q=1, 2, 3$, etc., le système :

$$3 B_1 = \frac{1}{2}$$

$$5 B_3 - B_1 = 0,$$

$$7 B_5 - 5 B_3 = 0,$$

$$9 B_7 - 14 B_5 + B_3 = 0,$$

$$11 B_9 - 30 B_7 + 7 B_5 = 0,$$

$$13 B_{11} - 55 B_9 + 27 B_7 - B_5 = 0,$$

$$15 B_{13} - 91 B_{11} + 77 B_9 - 9 B_7 = 0,$$

$$17 B_{15} - 140 B_{13} + 182 B_{11} - 44 B_9 + B_7 = 0,$$

etc.

(Je dois noter ici qu'un article de M. Ed. Lucas: *Sur les nouvelles formules de MM. Seidel et Stern, concernant les nombres de Bernoulli*, dans le *Bulletin de la Société mathématique de France*, T. 8, 1879-1880, p. 169-172, m'a rappelé que cette relation

particulière de Stern — mais non ses deux relations générales — avait déjà été signalée avant lui par M. L. Seidel, *Ueber eine einfache Entstehungsweise der Bernoulli'schen Zahlen und einiger verwandten Reihen*, dans *Sitzungsberichte der mathem.-physik. Classe der k. b. Akademie der Wissenschaften zu München*, T. 7, 1877, p. 157 — 187.) (voir *Arch. néerl.*, T. XVI, p. 440; *id.*, p. 439).

On peut d'abord remarquer, à propos de ce dernier système, que les coefficients numériques d'un même nombre de Bernoulli, dans les lignes horizontales successives, se laissent déduire l'un de l'autre d'une manière simple, de sorte que, pour l'ensemble du système, il serait facile d'inscrire ces coefficients suivant leur ordre successif, en lignes obliques parallèles. En effet, on a vu tout à l'heure que le coefficient du $(r + 1)^{\text{ième}}$ terme de la $q^{\text{ième}}$ ligne horizontale, c'est-à-dire (abstraction faite du signe) précisément le coefficient du terme

général $B_{2q-2r-1}$, avait pour valeur $(2q-2r+1) \frac{q!}{(2r+1)!(q-2r)!}$;

or, si dans cette valeur q et r sont simultanément augmentés de l'unité, on reconnaît que le coefficient du même terme $B_{2q-2r-1}$ placé obliquement au-dessous dans la ligne suivante

est égal à $(2q-2r+1) \frac{(q+1)!}{(2r+3)!(q-2r-1)!}$ et par conséquent

$\frac{(q+1)(q-2r)}{(2r+2)(2r+3)}$ fois aussi grand. Si $(q, r = 0)$, $(q+1, r=1)$,

$(q+2, r=2)$, etc., $(2q-1, r=q-1)$, $(2q, r=q)$, pris en guise de coordonnées rectangulaires, indiquent les coefficients numériques du même nombre bernoullien B_{2q-1} dans les $q+1$ lignes successives dont ce nombre fait partie, chacun de ces coefficients numériques doit donc, pour fournir le suivant, être multiplié par

$\frac{(q+1)q}{2.3}, \frac{(q+2)(q-1)}{4.5}, \frac{(q+3)(q-2)}{6.7}$, etc., $\frac{(2q)(1)}{(2q)(2q+1)} = \frac{1}{2q+1}$, et 0.

C'est ainsi, par exemple, que pour $q = 4$, c'est-à-dire pour les cinq coefficients 9, 30, 27, 9, 1, dont est successivement affecté B_7 , on a :

$$9) \times \frac{5.4}{2.3} = 30) \times \frac{6.3}{4.5} = 27) \times \frac{7.2}{6.7} = 9) \times \frac{8.1}{8.9} = 1) \times \frac{9.0}{10.11} = 0.$$

Mais, en second lieu, de la relation particulière ci-dessus mentionnée j'ai déduit un couple de nouvelles relations, qui me paraissent se prêter mieux que beaucoup d'autres au calcul numérique effectif.

A la relation en question, correspondant à une valeur quelconque de $q \geq 1$, réunissons par addition le double de la relation immédiatement précédente, en laquelle elle-même se transforme donc par substitution de $q - 1$ à q , et pour cela combinons chaque fois deux termes homologues $B_{2q-2r-1}$, ce qui nécessite donc aussi, dans cette relation précédente, le remplacement de chaque r par $r - 1$. La somme se présente alors initialement sous la forme :

$$\begin{aligned} & \frac{q+1}{2} \text{ ou } \frac{q}{2} \\ & \sum_0^r (-)^r (2q-2r+1) \left\{ \frac{1}{2r+1} \binom{q}{2r} - \frac{2}{2r-1} \binom{q-1}{2r-2} \right\} B_{2q-2r-1} = \\ & = \left\{ \begin{array}{l} \text{(pour } q = 2) 1 \\ \text{(pour } q > 2) 0 \end{array} \right\}, \end{aligned}$$

où pour q impair la limite supérieure primitive $\frac{q-1}{2}$ de r a été remplacée par $\frac{q+1}{2}$, parce que dans ce cas — mais non pour q pair — la relation précédente contient, outre les nombres B qui entrent dans la relation primitive, encore un B inférieur; de plus, comme l'indique le second membre, l'applicabilité commence seulement à $q = 2$, parce que la susdite relation précédente n'est valable que pour $q - 1 \geq 1$. Par la réduction

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2r+1} \binom{q}{2r} - \frac{2}{2r-1} \binom{q-1}{2r-2} = \\ & = \frac{1}{(2r-1)2r(2r+1)} \{q(q-2r+1) - 4r(2r+1)\} \binom{q-1}{2r-2} = \\ & = \frac{(q-4r)(q+2r+1)}{(2r-1)2r(2r+1)} \binom{q-1}{2r-2} \end{aligned}$$

la relation que nous venons de trouver se transforme ensuite en celle-ci

$$\sum_0^{\frac{q+1}{2} \text{ ou } \frac{q}{2}} (-)^r \frac{(q-4r)(q+2r+1)(2q-2r+1)}{(2r-1)2r(2r+1)} \binom{q-1}{2r-2} B_{2q-2r-1} =$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} (\text{pour } q=2) 1 \\ (\text{pour } q>2) 0 \end{array} \right\}, \dots \dots \dots (\delta)$$

qui forme le fondement du calcul ultérieur. Ou plutôt, dans le cas de q pair, cette dernière relation est déjà elle-même, sans aucune nouvelle opération, le résultat final cherché. Pour le reconnaître, il suffit de remarquer que les coefficients de deux termes du premier membre placés symétriquement de part et d'autre du milieu (c'est-à-dire de chaque couple de termes en r et en $\frac{q}{2} - r$) sont alors ou bien égaux ou bien opposés: en effet, l'échange réciproque de $2r$ et de $q-2r$, par lequel le facteur

$$\frac{1}{(2r-1)2r(2r+1)} \binom{q-1}{2r-2},$$

écrit sous la forme

$$\frac{(q-1)!}{(2r+1)!(q-2r+1)!},$$

n'est évidemment pas altéré, donne pour le coefficient du terme en B_{q+2r-1} la valeur

$$(-)^{\frac{q}{2}-r} \frac{(4r-q)(2q-2r+1)(q+2r+1)}{(2r-1)2r(2r+1)} \binom{q-1}{2r-2},$$

c'est-à-dire, précisément $(-)^{\frac{q}{2}-1}$ fois le coefficient de $B_{2q-2r-1}$ lui-même. Si donc, à raison de ce fait, on réunit les termes deux à deux, il vient la formule plus concise:

$$\begin{aligned}
 & \frac{q-2}{4} \text{ ou } \frac{q-4}{4} \\
 (\text{pour } q \text{ pair}) \sum_0^r (-)^r \frac{(q-4r)(q+2r+1)(2q-2r+1)}{(2r-1)2r(2r+1)} \binom{q-1}{2r-2} & \left(B_{2q-2r-1} + (-)^{\frac{q}{2}-1} B_{q+2r-1} \right) = \begin{cases} (\text{pour } q=2) 1 \\ (\text{pour } q>2) 0 \end{cases}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

où pour $\frac{q}{2}$ pair on a pu attribuer à r la limite supérieure $\frac{q-4}{4}$ au lieu de $\frac{q}{4}$, parce que le terme médian isolé, que (δ) contiendrait alors pour $r = \frac{q}{4}$, s'évanouit de lui-même, à cause de son facteur $q - 4r = 0$.

Pour le cas de q impair, au contraire, la relation générale (δ) elle-même n'est plus susceptible de la simplification précédente, parce que tous ses coefficients sont alors inégaux entre eux. Même dans ce cas, toutefois, on peut encore déduire de (δ) une autre relation, de forme presque aussi concise que (13). En effet, si de la relation (δ) on retranche en général la relation immédiatement précédente du même type, pour laquelle il faut donc de nouveau, dans (δ), remplacer q par $q-1$ et en outre, afin de laisser inaltéré l'indice $2q-2r-1$ du terme général en B , remplacer r par $r-1$, on obtient

$$\begin{aligned}
 & \frac{q+1}{2} \text{ ou } \frac{q+2}{2} \\
 & \sum_0^r (-)^r (2q-2r+1) \left\{ \frac{(q-4r)(q+2r+1)}{(2r-1)2r(2r+1)} \binom{q-1}{2r-2} + \right. \\
 & \left. + \frac{(q-4r+3)(q+2r-2)}{(2r-3)(2r-2)(2r-1)} \binom{q-2}{2r-4} \right\} B_{2q-2r-1} = \begin{cases} (\text{pour } q=3) -1 \\ (\text{pour } q>3) 0 \end{cases},
 \end{aligned}$$

où pour q pair la limite supérieure $\frac{q}{2}$ de r , indiquée dans (δ), a été remplacée par $\frac{q+2}{2}$, pour la même raison qui, lors de l'établissement de la relation (δ) elle-même, a fait substituer $\frac{q+1}{2}$ à $\frac{q-1}{2}$, limite supérieure primitive dans le cas de q

impair. Or, cette nouvelle relation, écrite de préférence, à la suite d'une réduction dont on trouvera le détail dans le Mémoire original, sous la forme

$$\begin{aligned} & \frac{q+1}{2} \text{ ou } \frac{q+2}{2} \\ & \sum_0^r (-)^r (q-4r+1)(q+2r)(2q-2r+1) \left\{ \frac{1}{(2r-1)2r(2r+1)} \binom{q-1}{2r-2} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{(2r-3)(2r-1)(2r+1)} \binom{q-2}{2r-4} \right\} B_{2q-2r-1} = \\ & = \left\{ \begin{array}{l} \text{(pour } q=3) -1 \\ \text{(pour } q>3) 0 \end{array} \right\} , \dots \dots \dots (\delta') \end{aligned}$$

présente justement l'inverse de ce que nous avons vu, ci-dessus, par rapport à la relation (δ). Tandis que pour q pair elle conserve, à cause de l'inégalité des coefficients de tous ses termes, la forme passablement compliquée que nous venons d'obtenir, elle se laisse de nouveau, pour q impair, condenser en quelque sorte en un nombre de termes moitié moindre. On reconnaît en effet que le coefficient de B_{q+2r-2} , qui dans ce cas se déduit du coefficient de $B_{2q-2r-1}$ moyennant l'échange réciproque de $2r$ et de $q-2r+1$, ne se distingue de ce coefficient primitif que par le signe $(-)^{\frac{q-1}{2}}$ dont il est précédé; par suite, en rapprochant de nouveau deux à deux les termes du premier membre placés symétriquement de part et d'autre du milieu (c'est-à-dire, dans le cas actuel de q impair, chaque couple de termes en r et en $\frac{q+1}{2} - r$), on peut écrire:

$$\begin{aligned} & \frac{q-3}{4} \text{ ou } \frac{q-1}{4} \\ & \text{(pour } q \text{ impair)} \sum_0^r (-)^r (q-4r+1)(q+2r)(2q-2r+1) \left\{ \frac{1}{(2r-1)2r(2r+1)} \binom{q-1}{2r-2} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{(2r-3)(2r-1)(2r+1)} \binom{q-2}{2r-4} \right\} \left(B_{2q-2r-1} + \right. \\ & \quad \left. + (-)^{\frac{q-1}{2}} B_{q+2r-2} \right) = \left\{ \begin{array}{l} \text{(pour } q=3) -1 \\ \text{(pour } q>3) 0 \end{array} \right\} ; \dots \dots \dots (13') \end{aligned}$$

dans cette expression, pour $\frac{q+1}{2}$ pair, il a été attribué à r la limite supérieure $\frac{q-3}{4}$, parce que le terme immédiatement suivant, indiqué par $r = \frac{q+1}{4}$, et qui dans ce cas est en même temps le terme du milieu de (δ') , s'annule de lui-même, à cause de son facteur $q - 4r + 1 = 0$.

Lors de l'application numérique des formules (13) et (13') il peut être commode de se rappeler, entre autres, les particularités suivantes: 1° que pour le premier terme, indiqué par $r = 0$, savoir $B_{2q-1} + (-)^{\frac{q}{2}-1} B_{q-1}$ dans (13) et $B_{2q-1} + (-)^{\frac{q-1}{2}} B_{q-2}$ dans (13'), le coefficient est simplement $2q + 1$, puisqu'on a alors:

$$\frac{1}{(2r-1) 2r (2r+1)} \binom{q-1}{2r-2} = \frac{(q-1)!}{(2r+1)! (q-2r+1)!} = \\ = \frac{1}{q(q+1)} \quad \text{et} \quad \binom{q-2}{2r-4} = 0;$$

2° que pour un terme quelconque, indiqué par r , le facteur $2q - 2r + 1$ est toujours la somme des deux facteurs qui le précèdent, que ceux-ci soient $q - 4r$ et $q + 2r + 1$ ou bien $q - 4r + 1$ et $q + 2r$; 3° que, les formules (13) et (13') ayant été obtenues exclusivement par addition ou soustraction de relations à coefficients entiers, tous les coefficients numériques des nombres de Bernoulli y doivent également être des entiers. Au reste, l'application alternative des deux formules (13) et (13'), précédée, pour le cas $q = 1$ non compris dans ces formules, de l'application de la formule primitive dont elles sont dérivées, donne le tableau suivant, où, pour chaque valeur de q , les résultats du calcul des coefficients numériques sont placés à la fin, entre crochets [].

$$q = 1, 3 \ B_1 = \frac{1}{2}, [3]$$

$$q = 2, 5 \ (B_3 + B_1) = 1, [5]$$

$$q = 3, 7 \ (B_5 - B_1) = -1, [7]$$

$$q = 4, 9 \ (B_7 - B_3) = 0, [9]$$

$$q = 5, 11 \ (B_9 + B_3) - \frac{2.7.9}{1.2.3} \binom{4}{0} (B_7 + B_5) = 0, [11, 21]$$

$$q = 6, 13 \ (B_{11} + B_5) - \frac{2.9.11}{1.2.3} \binom{5}{0} (B_9 + B_7) = 0, [13, 33]$$

$$q = 7, 15 \ (B_{13} - B_5) - \frac{4.9.13}{1.2.3} \binom{6}{0} (B_{11} - B_7) = 0, [15, 78]$$

$$q = 8, 17 \ (B_{15} - B_7) - \frac{4.11.15}{1.2.3} \binom{7}{0} (B_{13} - B_9) = 0, [17, 110]$$

$$q = 9, 19 \ (B_{17} + B_7) - \frac{6.11.17}{1.2.3} \binom{8}{0} (B_{15} + B_9) + 2.13.15 \left\{ \frac{1}{3.4.5} \binom{8}{2} + \frac{1}{1.3.5} \binom{7}{0} \right\} (B_{13} + B_{11}) = 0, [19, 187, 208]$$

$$q = 10, 21 \ (B_{19} + B_9) - \frac{6.13.19}{1.2.3} \binom{9}{0} (B_{17} + B_{11}) + \frac{2.15.17}{3.4.5} \binom{9}{2} (B_{15} + B_{13}) = 0, [21, 247, 306]$$

$$q = 11, 23 \ (B_{21} - B_9) - \frac{8.13.21}{1.2.3} \binom{10}{0} (B_{19} - B_{11}) + 4.15.19 \left\{ \frac{1}{3.4.5} \binom{10}{2} + \frac{1}{1.3.5} \binom{9}{0} \right\} (B_{17} - B_{13}) = 0, [23, 364, 931]$$

$$q = 12, 25 \ (B_{23} - B_{11}) - \frac{8.15.23}{1.2.3} \binom{11}{0} (B_{21} - B_{13}) + \frac{4.17.21}{3.4.5} \binom{11}{2} (B_{19} - B_{15}) = 0, [25, 460, 1309]$$

$$q = 13, 27 \ (B_{25} + B_{11}) - \frac{10.15.25}{1.2.3} \binom{12}{0} (B_{23} + B_{13}) + 6.17.23 \left\{ \frac{1}{3.4.5} \binom{12}{2} + \frac{1}{1.3.5} \binom{11}{0} \right\} (B_{21} + B_{15}) - 2.19.21 \left\{ \frac{1}{5.6.7} \binom{12}{4} + \frac{1}{3.5.7} \binom{11}{2} \right\} (B_{19} + B_{17}) = 0, [27, 625, 2737, 2299]$$

etc.

L'avantage que présentent nos nouvelles relations, pour déduire successivement les uns des autres les nombres $B_1, B_3, B_5, \dots B_{2q-1}$, consiste d'abord en ce que le calcul de B_{2q-1} n'exige approximativement que la connaissance de $\frac{q}{4}$ coefficients numériques, dont chacun dépend seulement, d'une manière assez simple, des coefficients binomiaux de la puissance $(q-1)^{\text{ième}}$ ou des puissances $(q-1)^{\text{ième}}$ et $(q-2)^{\text{ième}}$; tandis que, par exemple, l'application de la relation récurrente la plus fréquemment mentionnée pour les nombres de Bernoulli, savoir la relation

$$\sum_1^q (-)^{r-1} \binom{2q+1}{2r} B_{2r-1} = \frac{2q-1}{2}$$

(voir, entre autres, mon Mémoire antérieur, *Arch. néerl.*, T. XVI, p. 410, formule (4*)), qui contient par conséquent tous les nombres B précédents, nécessite le calcul de q coefficients binomiaux, et ceux-ci de la puissance beaucoup plus élevée $2q+1$. Mais une simplification non moins importante me paraît résulter de la circonstance particulière que, dans les relations trouvées, les nombres de Bernoulli n'entrent pas autrement que combinés deux à deux en une somme ou en une différence. En effet, d'après un théorème qu'ont fait connaître presque simultanément von Staudt (*A. L. Crelle, Journal für die Mathematik*, 21^{er} Band, 1840, p. 372—374) et Th. Clausen (*H. C. Schumacher, Astronomische Nachrichten*, 17^{er} Band, 1840, p. 351—352) — cités tous les deux dans mon Mémoire antérieur, p. 437—438, — le nombre bernoullien général B_{2q-1} consiste, suivant que q est impair ou pair, en un nombre entier augmenté ou diminué de la fraction $\frac{1}{2}$ et diminué ou augmenté de la somme de toutes les fractions qui ont l'unité pour numérateur et pour dénominateurs les résultats de l'addition de l'unité aux diviseurs pairs de $2q$, en tant que ces résultats constituent des nombres premiers. (C'est uniquement

pour éviter l'introduction de l'unité négative, qui sans cela se présenterait dans quelquesuns des premiers nombres de Bernoulli, que la fraction $\frac{1}{2}$ de von Staudt-Clausen a été mise ici sous la forme $1 - \frac{1}{2}$). A titre d'exemple nous citerons — en choisissant des nombres B qui serviront tout à l'heure à compléter l'explication — les valeurs suivantes:

$$B_{11} = \frac{691}{2730} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{1}{7} + \frac{1}{13},$$

$$B_{13} = \frac{7}{6} = 1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3},$$

$$B_{15} = \frac{3617}{510} = 7 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{1}{17},$$

$$B_{19} = \frac{174611}{330} = 529 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{1}{11},$$

$$B_{21} = \frac{854513}{138} = 6192 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} - \frac{1}{23},$$

$$B_{23} = \frac{236364091}{2730} = 86580 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{1}{7} + \frac{1}{13}.$$

Or, pour q pair, se trouvent chaque fois combinés entre eux, dans la formule (13), le $(q-r)^{\text{ième}}$ et le $\left(\frac{q}{2} + r\right)^{\text{ième}}$ nombre de Bernoulli, cette combinaison ayant la forme d'une somme ou d'une différence, suivant que la différence $\frac{q}{2} - 2r$ des rangs d'ordre de ces nombres est impaire ou paire et que par suite l'exposant $\frac{q}{2} - 1$, dans (13), est pair ou impair; de même, pour q impair, on trouve continuellement combinés entre eux, dans la formule (13'), le $(q-r)^{\text{ième}}$ et le $\left(\frac{q-1}{2} + r\right)^{\text{ième}}$ nombre de Bernoulli, cette combinaison étant également une somme ou une différence, suivant que la différence $\frac{q+1}{2} - 2r$

des rangs est impaire ou paire et que par suite l'exposant $\frac{q-1}{2}$, dans (13'), est pair ou impair. Si donc ces sommes et ces différences sont chaque fois déduites des valeurs B scindées, comme dans les exemples rapportés ci-dessus, en entiers et en fractions, il arrivera, à raison de ce qui a été dit à ce propos, que non seulement les termes $(-)^{q-1} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} \right)$ toujours présents dans chaque B , mais aussi, selon l'occurrence, quelques-unes, beaucoup ou même la totalité des autres fractions partielles se compenseront mutuellement; or, cette compensation pourra souvent — en rendant superflus différents multiplicateurs dont l'introduction serait devenue nécessaire si chaque nombre B avait continué à se présenter isolément — conduire à une abréviation assez notable du calcul. L'exemple suivant suffira, je l'espère, pour faire ressortir cet avantage. En supposant que toutes les valeurs ci-dessus écrites soient déjà connues, à l'exception de la dernière, B_{23} , on peut pour celle-ci — vu que parmi les diviseurs pairs de 24 augmentés de l'unité, savoir parmi les nombres 3, 5, 7, 9, 13, 25, les deux nombres non premiers 9 et 25 doivent être rejetés — prendre

$$B_{23} = x - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{1}{7} + \frac{1}{13},$$

et alors, par application de la relation pour $q=12$, qu'on trouve entièrement développée dans le tableau de la page 134, le calcul du nombre entier inconnu x revient à ce qui suit:

$$25(x-0) - 460 \left(6192 - 1 - \frac{1}{23} \right) + 1309 \left(529 - 7 + \frac{1}{11} - \frac{1}{17} \right) = 0$$

ou

$$25x - 460 \cdot 6191 + 1309 \cdot 522 = -20 - 119 + 77 = -62,$$

d'où l'on tire sans beaucoup de peine $x = 86580$ et par suite B_{23} lui-même.

En considérant, non plus la série complète des nombres de Bernoulli, mais chacune pour soi les séries B_1, B_5, B_9 , etc. et B_3, B_7, B_{11} , etc. qu'on obtiendrait par répartition en périodes de deux termes, ou les séries partielles B_1, B_7, B_{13} , etc. et B_3, B_9, B_{15} , etc. et B_5, B_{11}, B_{17} , etc. que donnerait la distribution en périodes de trois termes, — de la manière exposée dans mon Mémoire antérieur, — j'ai cherché à développer, pour ces séries partielles, des relations récurrentes périodiques interrompues, qui auraient donc joué pour elles un rôle semblable à celui que les deux relations de Stern, ou les deux relations (13) et (13') que nous en avons déduites, remplissent par rapport à la série unique ou ininterrompue B_1, B_3, B_5, B_7 , etc. Cette recherche, malheureusement, n'a pas abouti.

Avant de finir, je communiquerai encore, pour les premiers nombres de Bernoulli, quelques expressions par lesquelles ils dépendent, d'une manière relativement simple, de sommes algébriques plus ou moins régulières de certains coefficients binomiaux. Sauf en ce qui concerne quelques-uns des plus simples, je n'ai pas réussi, toutefois, à découvrir le vrai fondement sur lequel reposeraient ces analogies; aussi je ne les donne que comme trouvées par hasard ou par tâtonnement. En disposant les premiers membres dans un ordre régulier, que l'œil saisira sans beaucoup de peine, les expressions en question prennent la forme suivante:

$$2^1.3 B_1 = \binom{3}{0},$$

$$2^3.5.6 B_3 = -\binom{6}{1} + \binom{6}{3} - \binom{6}{5},$$

$$2^5.7.8.9 B_5 = 2^3 \left\{ -\binom{9}{2} + \binom{9}{6} \right\}.$$

$$\begin{aligned}
 2^7.9.10.11.12 B_7 &= 2^6 \left\{ -\binom{12}{2} + \binom{12}{6} - \binom{12}{10} \right\} \text{ ou bien} \\
 &= \frac{2^8.11}{3^3} \left\{ \binom{12}{0} - \binom{12}{3} + \binom{12}{6} - \binom{12}{9} + \binom{12}{12} \right\}, \\
 2^9.11.12.13.14.15 B_9 &= 2^9.3 \left\{ -\binom{15}{3} + \binom{15}{6} + \binom{15}{9} - \binom{15}{12} \right\}, \\
 2^{11}.13.14.15.16.17.18 B_{11} &= 2^{14}.3^2 \left\{ -\binom{18}{3} + \binom{18}{9} - \binom{18}{15} \right\}, \\
 2^{13}.15.16.17.18.19.20.21 B_{13} &= 2^{16}.3^3.5^2.17 \left\{ -\binom{21}{3} - \right. \\
 &\quad \left. - \binom{21}{6} + \binom{21}{9} + \binom{21}{12} - \binom{21}{15} - \binom{21}{18} \right\}.
 \end{aligned}$$

Pour B_{15} je n'ai pu obtenir quelque chose de semblable qu'en ajoutant encore le facteur 2 à plusieurs des termes, savoir :

$$\begin{aligned}
 2^{15}.17.18.19.20.21.22.23.24 B_{15} &= \frac{2^{18}.3^3.7.11.19}{5} \left\{ \right. \\
 &\quad \left. - \binom{24}{3} + 2 \binom{24}{6} - \binom{24}{9} + 2 \binom{24}{12} - \binom{24}{15} + 2 \binom{24}{18} - \binom{24}{21} \right\}.
 \end{aligned}$$

Quant aux nombres bernoulliens d'ordre supérieur, quelques tentatives, faites dans le même sens, ont complètement échoué.

Sans entrer dans aucun détail, je noterai ici que des développements suivant les puissances ascendantes du sinus, semblables à ceux qui dans la première partie de ce travail ont fourni la base de formules indépendantes pour les coefficients des tangentes, pourraient aussi servir au même usage pour les coefficients des sécantes. C'est ainsi qu'on pourrait partir de :

$$\sec. x = (1 - \sin^2 x)^{-\frac{1}{2}} = \sum_n \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{2.4.6 \dots (2n)} \sin^{2n} x; \text{ etc.}$$

Les coefficients des cosécantes, C , sont directement liés aux nombres de Bernoulli par la relation (voir Mémoire antérieur, p. 433):

$$C_{2q-1} = 2 (2^{2q-1} - 1) B_{2q-1}.$$

Au sujet de la matière traitée dans ces pages, j'ai encore regu, d'une main amie, les indications bibliographiques suivantes, qui se rattachent en quelque sorte à la liste donnée dans mon Mémoire antérieur, p. 437—440.

A. L. Crelle — C. W. Borchardt, *Journal für die Mathematik*: Stern, Bd. 92, 1882; Worpitzky, *Studien über die Bern. und Eul. Zahlen*, et Kronecker, *Ueber die Bern. Zahlen*, Bd. 94, 1883; Lipschitz, *Beiträge zu der Kenntniss der Bern. Zahlen*, Bd. 96, 1884.

J. A. Grunert, *Archiv der Mathematik und Physik*: Sachse, *Ueber die Darstellung der Bern. und Eul. Zahlen durch Determinanten*, Th. 68, 1882.

Comptes rendus de l'Académie des sciences, Paris: C. le Paige, T. 88, p. 1075.

B. Tortolini — F. Brioschi, *Annali di Matematica*: E. Catalan 1859.

J. J. Sylvester, *London etc. philosophical magazine*, 4th Ser., Vol. 21, 1861, p. 127—136.

E. Catalan, *Mémoires de l'Académie royale des sciences etc. de Belgique*, T. 43, 1880, *Mémoire sur une suite de polynômes entiers*, etc. Chapitre VI, p. 26—31.

Schlömilch's *Zeitschrift für Mathematik etc.*: Worpitzky, *Ueber die Partialbruchzerlegung der Functionen etc.*

Nouvelles Annales de mathématiques: Cesaro, *Sur les nombres de Bernoulli et d'Euler*, 3e Série, T. 5, 1886.

American Journal of Mathematics: G. S. Ely, *Bibliography of Bernoulli's numbers*, *Some Notes*, Vol. 5; T. Gomes Teixeira, *Notes sur les nombres de Bernoulli*, Vol. 7; Vol. 9, p. 380.

Bulletin de la Société mathématique de France: Williot T. 16, 1888, p. 144; de Presle, *id.*, p. 157; Maurice d'Ocagne, T. 17, 1889, p. 107.

Mémoires couronnés etc. publiés par l'Académie royale des sciences etc. de Belgique, T. 52, 1889: G. de Longchamps, *Les fonctions pseudo- et hyper-Bernoulliennes et leurs premières applications*.

Plus spécialement je dois faire mention ici de l'obligeance avec laquelle M. J. C. Adams à Cambridge m'offrit un exemplaire de son Mémoire „*On the Calculation of the Bernoullian Numbers from $B_{3,2}$ to $B_{6,2}$* ”, (Appendix I, p. I—XXXII, to *Cambridge Astronomical Observations*, Vol. XXII, 1890). Se rattachant à ses articles antérieurs sur les 62 premiers nombres de Bernoulli dans Crelle, *Journal*, Bd. 85, 1878, et dans *Report 47th meeting British Association in 1877* (voir *Arch. néerl.*, T. XVI, p. 438 et 439), il y expose les détails de la méthode de calcul dont il a fait usage. Cette méthode, qui, d'après le théorème de von Staudt-Clausen, a pour but principal de déterminer les entiers compris dans les nombres de Bernoulli, pourrait peut-être s'appliquer aussi aux relations périodiques, que je communiquai précédemment, et aux relations interrompues (13) et (13'), que je viens de développer.

Novembre 1889.

PÉLORIES DU VIOLA TRICOLOR,

PAR

J.-C. COSTERUS.

Dans son *Organographie végétale* ¹⁾, A.-P. De Candolle dit quelques mots de formes régulières du *Viola hirta*, en renvoyant à une planche du même ouvrage, sur laquelle sont représentés tous les différents états de passage, depuis la fleur à un seul éperon jusqu'à une fleur pourvue de cinq de ces organes. En corrélation avec cet accroissement du nombre des éperons, on voit s'augmenter aussi le nombre des appendices staminaux, qui, à l'état normal, ne sont propres qu'aux deux étamines inférieures. Outre ces modifications, on remarque encore, dans quelques-unes des fleurs, une diminution du nombre fondamental de leurs parties; les figures montrent non seulement deux fleurs pentamères, mais aussi une couple de fleurs à nombre quaternaire, une fleur à nombre ternaire, et même, si nous ne nous abusons sur l'intention du dessinateur, une fleur dimère. Il est à regretter, que toutes ces figures n'aient pas été accompagnées d'une explication plus ou moins détaillée.

L'anomalie dont il s'agit est de celles qu'on appelle, à l'exemple de M. Masters, pélories irrégulières, c'est-à-dire de celles où l'organe irrégulier apparaît en nombre plus grand, à tel point que la fleur devient régulière. Comme espèces de

¹⁾ T. Ier, p. 519.

Violettes pouvant se péloriser de cette manière, M. Masters, dans sa *Vegetable Teratology*, cite seulement le *V. odorata* et le *V. hirta*.

J'ignore si l'anomalie en question a aussi été rencontrée chez le *V. tricolor*, mais, en fût-il ainsi, les phénomènes que j'ai récemment observés sur un spécimen de cette espèce ne laisseraient pas de légitimer suffisamment une description nouvelle.

C'est de M. J.-J. Smith jr., temporairement attaché au jardin universitaire de Bruxelles, que j'ai reçu les petites fleurs qui ont donné lieu à la présente communication. Un peu plus tard, M. Smith a eu la bonté de m'envoyer les figures jointes à cette Note, ainsi que le détail de ses propres observations. Il convient de mentionner que toutes ces fleurs, tant celles de l'envoi qui m'avait été fait que celles décrites par M. Smith, provenaient d'un seul exemplaire, tiré de graines du jardin botanique. Après que les graines eurent levé à l'intérieur de l'habitation, les jeunes plantes furent transplantées, au printemps, dans un jardin, où, par les progrès de la croissance, elles ne tardèrent pas à s'entremêler complètement. La grande majorité des fleurs de cet exemplaire étaient anormales. De celles-ci, M. Smith récolta quelques graines, avec lesquelles M. le professeur Hugo de Vries se propose d'entreprendre au printemps prochain des expériences, en vu de la transmission éventuelle, par voie d'hérédité, des anomalies qui vont être décrites.

1° *Calice*. Dans les fleurs pentamères le calice est composé de cinq sépales, dont les deux inférieurs présentent divers degrés de cohérence. La fig. I^a (Pl. II) représente le calice de I, avec la soudure partielle de ses deux sépales inférieurs. Cette soudure fait des progrès dans les fleurs tétramères et peut conduire à une foliole calicinale unique, laquelle, ou bien offre encore un faible indice de sa composition, par exemple dans la présence d'une dent à côté du sommet (fig. II^a), ou bien a complètement l'aspect d'un sépale simple. Cette partie

de la fleur est celle qui subit un arrêt dans son développement; elle peut finalement être réduite à la moitié de sa grandeur ordinaire.

2° *Corolle*. La corolle étant vue de face, c'est le pétale inférieur (celui qui normalement porte l'éperon) qui dans les fleurs pentamères attire le plus l'attention, par ses dimensions moindres (fig. 1). Ce pétale peut devenir encore plus petit, jusqu'à disparaître complètement dans les cas où il ne reste pas de place pour lui; la fleur est alors tétramère (fig. II).

La réduction successive et la disparition finale de ce pétale inférieur exercent une influence remarquable sur les autres segments de la corolle et principalement sur ses voisins immédiats. Notons d'abord que l'éperon (long de 5 millimètres dans les fleurs normales) participe à cette déchéance, surtout lorsque les deux sépales inférieurs viennent à se souder. Dans ce cas, en effet, l'espace manque pour livrer passage à ce prolongement tubuleux ou pour lui permettre de se développer convenablement. Dès que le développement est ainsi entravé, les quatre autres pétales commencent à se déformer et à montrer un appendice calcariforme. Mais, ainsi qu'il a été dit plus haut, les pétales le plus fortement affectés sont ceux qui comprennent entre eux le pétale inférieur. Cela ressort du tableau suivant, dans lequel est donnée, en millimètres, la longueur de l'éperon. Pour les fleurs tétramères, c'est-à-dire pour celles où manque le pétale inférieur, on a marqué 0.

1 ^e fleur (5 pétales)	0	0	4	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	1)
2 ^e " (5 ")	1	$4\frac{1}{2}$	3	$4\frac{1}{2}$	0	
3 ^e " (5 ")	1	3	<i>très petit</i>	3	1	
4 ^e " (4 ")	1	4	0	6	2	
5 ^e " (4 ")	2	5	0	6	3	

Dans toutes les séries horizontales de ce tableau le chiffre

1) Ce premier cas est le seul où l'on voit un éperon éloigné dépasser en longueur un éperon plus rapproché.

du milieu se rapporte à l'éperon du pétale inférieur, tandis que les autres chiffres occupent les mêmes places relatives que les autres pétales par rapport à ce pétale inférieur. Les deux chiffres extrêmes correspondent donc aux deux segments supérieurs de la corolle. La formation d'un éperon, à des pétales qui d'ordinaire en sont privés, s'accompagne de la production de poils à l'entrée de cet organe. Partout où se montre un éperon, on voit apparaître aussi, à un degré plus ou moins marqué, une petite touffe de poils. La coloration jaune peut également se communiquer à d'autres pétales que le pétale inférieur, comme l'indique la fig. II², qui représente le pétale 2 de la figure principale; à la place laissée en blanc, il existait une tache jaune.

3° *Étamines*. Le nombre des étamines est de 5 ou de 4, suivant le nombre des pétales. De même que les deux sépales inférieurs, les deux étamines de situation correspondante montrent une tendance à se souder entre elles; cette tendance est pleinement satisfaite dans les fleurs tétramères, où, au lieu de deux étamines inférieures, on n'en voit plus qu'une seule. En ce qui concerne les appendices connus, au bas de leur partie dorsale, il est de règle que, aussitôt que l'éperon acquiert une certaine longueur, il existe aussi un appendice, qui se cache dans le plus long des deux éperons voisins. Par exemple, dans la fleur 5 du tableau ci-dessus, il y a un appendice entre le pétale supérieur de gauche et celui qui est placé au-dessous; l'appendice a choisi, pour s'y cacher, l'éperon le plus long, savoir, celui de 5 mm. Cependant, il arrive aussi que l'appendice n'atteigne pas la cavité de l'éperon, mais s'arrête en face d'elle; dans quelques rares cas, je l'ai même vu s'incurver, pour faire finalement saillie en dehors de la corolle.

Pistil. Chez une couple d'exemplaires examinés de plus près, le pistil n'offrait rien d'anormal, et chez d'autres, à raison de son aspect ordinaire, il n'invitait pas à une étude spéciale.

A part les anomalies dont il vient d'être question, la fleur

se composait des verticilles ordinaires; on n'y découvrirait rien de la remarquable pétalodie des étamines et des pistils, formant deux verticilles, qui a été observée chez le *Viola odorata* par A.-P. et A. De Candolle ¹⁾.

La seule particularité qui puisse encore être comptée parmi les anomalies, est une légère torsion de la fleur autour de son axe, parallèlement au pédoncule. Si l'on regarde comme cause déterminante de toutes les autres anomalies la soudure des deux sépales rapetissés, il est facile de concevoir que l'un de ces sépales soit atteint par la réduction à un degré plus fort que l'autre. Il en résultera que la fleur se tournera un peu du côté resté le plus petit, par la simple raison qu'elle présente une tendance à placer verticalement le sépale anormal.

EXPLICATION DES FIGURES.

PLANCHE Ière.

Fig. I. *Viola tricolor*, une fleur pentamère, vue de face.

- 1a. calice vu du côté postérieur; les éperons des pétales 3 et 4 font saillie; les deux sépales inférieurs sont soudés.
- 1b. et 1c. pétale 3 de la fig. I a, vu de face et par derrière.
- 1d. pétale 5 de la fig. I, vu de côté,
- 1e. pétale 1 de la fig. I, vu par derrière.

N.B. Cette fleur figure sous le n° 2 dans le petit tableau de la longueur des éperons (p.144).

Fig. II. *Viola tricolor*, une fleur tétramère, vue de face.

- 2a. sépale occupant la place des deux sépales inférieurs de la fleur normale.
- 2b. pétale 2 de la fig. II; à la base se montre une tache jaune.
- 2c. id. id., vu du côté postérieur.
- 2d. pétale 3 de la fig. II, vu de face.

¹⁾ *Monstruosités Végétales*, I, par MM. Aug. Pyr. et Alphonse De Candolle, p. 2.

STAMINODIE DE LA COROLLE DANS L'ERICA TETRALIX,

PAR

J.-C. C O S T E R U S.

La staminodie de la corolle ne se rencontre pas fréquemment. M. Masters en cite comme exemples : un *Faba vulgaris*, dont les ailes et la carène étaient staminodiques ; une forme cultivée de *Saxifraga granulata*, de *Capsella bursa pastoris*, de *Solanum tuberosum* et de *Kalmia latifolia* ; puis, un *Daucus Carota*, où la place d'un des pétales était occupée par une étamine, le *Digitalis purpurea* et l'*Asphodelus ramosus*. Un fait analogue, observé par Turpin chez le *Monarda fistulosa*, tenait peut-être, selon M. Masters, à l'adhérence d'un pétale et d'une étamine, comme on le voit souvent chez les *Fuchsia*. L'apparition d'étamines supplémentaires chez les Orchidées demande également à être étudiée avec soin avant d'être admise comme staminodie des enveloppes florales, vu que dans cette famille cinq étamines sont ordinairement rudimentaires et qu'accidentellement un ou plusieurs de ces organes peuvent se développer, soit à l'état libre, soit en connexion avec des parties du périgone. Il y a donc toujours à tenir compte, chez ces plantes, d'adhérences possibles.

Grâce à l'obligeance de M. le professeur Hugo de Vries, j'ai pu étudier le cas remarquable et, à ce qu'il paraît, non observé jusqu'ici, de corolles staminodiques chez l'*Erica tetralix*. M. de Vries les avait trouvées dans la bruyère de Loosdrecht, en grandes quantités pendant l'été de 1887 et en quantités

moindres l'année suivante. Muni de ses indications, je me rendis, le 4 juillet 1889, à l'une des localités où la découverte avait eu lieu, entre Bussum et Hilversum; mais, bien qu'il y eût surabondance de Bruyères en fleur, la recherche d'exemplaires monstrueux resta infructueuse. Le résultat d'excursions postérieures, surtout aux environs de Baarn et aussi près de Hilversum, ne fut pas plus favorable. Heureusement, M. de Vries mit à ma disposition une si riche collection d'échantillons, tant secs que conservés dans l'esprit-de-vin, que, pour cet objet-là, de nouvelles trouvailles n'étaient plus nécessaires ¹⁾.

Rappelons que la corolle de l'*Erica tetralix* normal est monopétale et 4-dentée. Dans chacune des dents pénètre un faisceau vasculaire; de plus, entre deux faisceaux consécutifs il s'en élève un autre, bifurqué un peu au-dessus de l'angle rentrant qui sépare les deux dents. Ce dernier faisceau vasculaire est marqué dans la fig. 1 (Pl. III), ainsi que dans plusieurs autres, du chiffre 2, tandis que près des faisceaux principaux se voit le chiffre 1.

Le premier degré d'anomalie, visible à l'extérieur, consiste en un agrandissement de l'incision entre deux dents de la corolle (fig. 2). On voit en outre, dans le cas représenté, un petit renflement *l*, que son contenu, composé de pollen, fait reconnaître comme loge d'anthère.

Dans la fig. 3 se retrouve, au fond, le même état, mais plus développé; en outre, du bas de la loge naît un de ces appendices qui sont caractéristiques pour les anthères des *Erica* et qui ont donné lieu au nom de l'ordre des Bicornes.

La loge d'anthère prend dans la fig. 4, en *l*, une forme plus pointue; au côté droit de la même figure, une dent de la corolle s'est transformée en une anthère complète bien

¹⁾ Des préparations de l'*Erica* en question, collées sur verre au moyen de la gélatine, furent présentées par M. de Vries au deuxième Congrès des sciences médicales et naturelles, tenu à Leyde. Il fut insisté aussi sur la facilité avec laquelle de pareilles préparations se laissent photographier. Voir p. 118 et suiv. des *Handelingen* du Congrès.

qu'un peu anormale à certains égards; à l'une des loges on voit le pore par lequel se fait, aussi dans les étamines ordinaires, la sortie du pollen.

Ces diverses particularités sont rendues encore un peu plus distinctes dans la fig. 5; celle-ci montre les parties de l'anthère déjà arrivée à un état assez parfait, et elle fait connaître, en outre, de quelle manière est préparé l'isolement de l'étamine. Le lobe figuré de la corolle staminodique n'est plus uni à ses voisins que par un parenchyme incolore et à parois minces, compris entre deux très faibles faisceaux 2 et 2'. Ceux-ci sont les produits de dédoublement du faisceau intermédiaire marqué 2 dans la fig. 1 et déjà ainsi en 2 et 2' dans la fig. 2. Comme on le voit par ces figures, dès qu'une dent de la corolle subit une anomalie appréciable, le faisceau vasculaire intermédiaire se scinde en deux faisceaux distincts ¹⁾. A mesure que l'étamine se perfectionne, les petits faisceaux partiels s'affaiblissent de plus en plus, pour finir par disparaître complètement (fig. 4 et 6). Dans la fig. 6, la séparation a fait de nouveaux progrès: la partie supérieure du filet de l'étamine y est développée en organe distinct.

Il serait sans utilité de s'étendre longuement sur tous les cas qui peuvent se produire. Je me bornerai à mentionner que la corolle, avec les différents degrés de staminodie, présente aussi différents degrés d'incision. Elle peut, par exemple, n'être fendue que d'un seul côté, les dents qui bordent cette fente étant seules devenues anthéroïdes. D'autres fois, la corolle est partagée en deux segments, chacun à deux dents modifiées; ou bien, il s'est formé deux étamines déliées et

¹⁾ Il serait plus exact de dire que l'union des deux moitiés du faisceau vasculaire ne se produit pas. En réalité, de chaque faisceau principal (1) se détachent, à la base de la corolle, deux branches, qui, l'une à droite, l'autre à gauche, montent parallèlement jusqu'à l'incision entre deux dents de la corolle, pour diverger ensuite un peu en cet endroit. Dans les fleurs normales, les deux branches se confondent dès la base et ne se séparent que tout en haut.

une étamine plus longue et plus forte, cette dernière étant équivalente aux deux autres; ou bien encore, une seule étamine s'est détachée du reste de la corolle, qui elle-même porte trois anthères. Il est digne de remarque, assurément, que les parties modifiées de la corolle, qu'elles soient devenues libres ou qu'elles demeurent unies aux parties non modifiées, sont moins longues que ces dernières. Il en est de même de la corolle prise dans son ensemble: à l'état modifié, elle est plus courte qu'à l'état normal. Tandis que, normalement développée, elle a 7 mm de longueur (parfois même 8 mm), la longueur des corolles monstrueuses varie de $3\frac{1}{4}$ à 5 mm. Or, le style de la plupart de celles-ci n'étant guère plus court que d'ordinaire, il en résulte que, dans les fleurs anormales, le style est longuement, parfois très longuement exsert; c'est ce qui avait lieu, par exemple, dans le cas où la corolle ne mesurait que $3\frac{1}{2}$ mm de longueur, tandis que le pistil en comptait $7\frac{1}{2}$.

A la question de savoir s'il se forme jamais une étamine surnuméraire concordant sous tous les rapports avec les étamines normales, je dois répondre par la négative, tout en ajoutant que la différence peut être très petite. Pour permettre la comparaison, j'ai représenté, fig. 7, une étamine ordinaire. Relativement à l'axe de la fleur, les deux appendices de l'anthère de cette étamine sont dirigés vers le bas et vers l'extérieur, tandis que les lobes de l'anthère sont dressés, mais en divergeant un peu. Chez les étamines provenant de la corolle, les lobes de l'anthère ont une position tout autre. Le fig. 6 les montre tournés vers le bas, la fig. 5 placés horizontalement. Dans cette dernière figure, le connectif est encore large et les loges se trouvent encore assez loin du sommet. Dans les fig. 6 et 8, au contraire, le connectif commence déjà à se rétrécir et la ressemblance avec les étamines ordinaires devient par conséquent plus sensible.

La différence entre les vraies étamines et les parties staminodiques de la corolle est toutefois amoindrie par le fait que dans quelques fleurs on trouve des étamines qui portent leur

anthère sens dessus dessous; celles-ci se distingueraient à peine des étamines supplémentaires, si le filet de ces dernières, toujours un peu plus large, ne nous mettait sur la voie.

Quant à l'action que peut exercer le pollen des nouvelles étamines, je n'ai rien à en dire, n'ayant pas eu d'exemplaires vivants à ma disposition.

Un mot maintenant sur les étamines proprement dites. Quelques-unes d'entre elles étaient parfois imparfaitement développées, ne possédant, par exemple, qu'une anthère rudimentaire, à laquelle il manquait l'un des appendices, ou même tous les deux. D'autres fois, le nombre des étamines était plus ou moins réduit, et dans un cas il s'abaissait même jusqu'à trois.

L'une des fleurs m'offrit une particularité imprévue, à savoir, la cohérence d'anthères voisines. Comme les anthères, par suite de la présence des appendices, s'accrochent facilement l'une à l'autre, et qu'alors, pour aller plus vite, on les sépare souvent sans précaution, il est possible que, dans d'autres fleurs, la susdite particularité m'ait échappé. La fig. 9 donnera une idée de la soudure en question: deux loges, appartenant à deux étamines contiguës, sont unies en un lobe unique, d'aspect cordiforme. Dans la fleur à laquelle cette figure a été empruntée, il y avait deux faisceaux de deux étamines chacun, un faisceau de trois étamines et une étamine entièrement libre. Il ne serait pas impossible qu'entre les faisceaux eux-mêmes il eût aussi existé une certaine cohérence, qui aurait été involontairement détruite lors de la préparation.

Comme dernière observation, je mentionnerai une irrégularité du style. Outre qu'accidentellement sa longueur était très réduite, il présentait dans les fleurs fortement anormales une courbure, qui allait parfois jusqu'à lui donner la forme d'un demi-cercle (fig. 10 *a* et *b*).

Ni dans le calice, ni dans les bractées, je n'ai remarqué aucune déviation du type ordinaire.

En voyant les anomalies de la corolle, ci-dessus décrites, exister chez un si grand nombre d'exemplaires, que M. de Vries a eu la bonne fortune de rencontrer, on ne saurait se défendre de chercher quelque explication théorique du phénomène. Il y a d'ailleurs encore d'autres faits qui s'imposent à notre attention.

Le premier de ces faits, c'est que la corolle de l'*Erica tetralix* et d'autres membres de la même famille (*Rhododendron*, *Rhodora*, *Azalea*, *Kalmia*, autres espèces d'*Erica*) se trouve parfois, à titre d'anomalie, divisée en pétales libres. Tout récemment encore, M. Fr. Buchenau en a communiqué un exemple, dans lequel la corolle ordinaire de l'*Erica tetralix* était remplacée par quatre pétales spatulés ¹⁾. Il faut considérer aussi, comme se rattachant à ce fait, la circonstance que certaines Ericacées, telles que *Clethra*, sont dialypétales. Endlicher, dans la caractéristique de cette famille, dit: *corolla gamopetala interdum fere ad basin partita, elementis seorsim deciduis quasi dialypetala*. La tendance à la dialyse de la corolle se retrouve, très prononcée, dans les familles qu'on compte parmi les plus proches alliées des Ericacées. Telles sont les Pyrolacées, les Monotropées avec leur corolle le plus souvent dialypétale, et, d'après Le Maoût et Decaisne, les Camelliacées „par l'intermédiaire des genres *Sauraya* et *Clethra*; dans ce dernier genre, en effet, comme dans plusieurs Rhodoracées, la corolle est polypétale, hypogyne, imbriquée, etc.

En second lieu doit être signalée la tendance à la soudure des étamines. Nous en avons mentionné et représenté un cas (fig. 9) pour notre *Erica*, et nous rappelons que chez une variété de *Rhodendron ponticum* les étamines sont unies par une membrane en une espèce de seconde corolle. Dans la description de Le Maoût et Decaisne, on lit que les étamines (normales) sont parfois plus ou moins monadelphes, tandis qu'Endlicher en dit: *filamenta libera v. basi, rarius juxta totam longitudinem, inter se coalita*.

¹⁾ *Abh. Naturw. Verein., Bremen, Bd. X.*

L'affinité nettement prononcée avec des familles choripétales fait naître la présomption que la corolle des *Erica* était originairement à pétales libres, et que, sous l'influence de l'une ou l'autre propriété appartenant à la famille — tendance à la soudure des parties d'un même verticille — elle s'est changée en corolle gamopétale.

Il ne s'agit ici, bien entendu, que d'une présomption, d'une hypothèse, d'après laquelle, si elle était exacte, les anomalies ci-dessus décrites devraient être conçues comme le retour d'une corolle gamopétale à l'état de corolle dialypétale, avec staminodie concomitante.

On est tenté de faire encore d'autres hypothèses, en songeant à l'obdiplostémonie des Ericacées. Comme on le sait, les étamines extérieures sont placées vis-à-vis des dents de la corolle et les intérieures vis-à-vis des parties du calice. Ces étamines extérieures, ou opposées aux pétales, sont en un certain sens des organes superflus ; elles troublent le diagramme, qui, sans elles serait en accord avec la loi d'alternation. De là vient que ce verticille d'étamines, qui au reste, selon Eichler, manque parfois, est considéré comme non essentiel et pris soit pour un verticille intercalé, soit pour un produit de la corolle ¹⁾.

Chez les *Fuchsia* et genres voisins, on peut regarder comme suffisamment établi que l'obdiplostémonie est la conséquence de la formation d'une étamine à la base de chacun des pétales ²⁾ ; mais pour les *Erica* la chose est plus difficile à expliquer.

Comme, chez les Onagrariacées, un même faisceau vasculaire pourvoit un pétale et l'étamine qui lui est opposée, il fallait tâcher de reconnaître le cours des faisceaux vasculaires chez les *Erica*. Peut-être que, là aussi, se montrerait un seul verticille de faisceaux pour la corolle et pour les étamines

¹⁾ Eichler, *Blüthendiagramme*, I, p. 336.

²⁾ Eichler, *loc. cit.*, p. 337 ; voir aussi *Ned. Kruidk. Archief*, V, 1889, p. 445 et *Malformations in Fuchsia globosa*, dans *Linnean Society's Journal*, Botany. Vol. XXV.

épipétales; s'il en était ainsi, l'hypothèse de A. de Saint-Hilaire ¹⁾, trouvée bonne pour les *Fuchsia* mériterait d'être prise en sérieuse considération aussi dans le cas actuel.

Pour me former une première idée de la marche des faisceaux des Ericacées, j'étudiai l'*Erica Vilmoriana* et une espèce de *Rhododendron*. Tout ce que cette étude m'apprit, c'est que chaque verticille recevait du torus ses 4 ou 5 faisceaux vasculaires propres; ainsi, *Azalea* en recevait 5 pour le calice, 5 pour la corolle, 10 pour les étamines, etc. Mais il me fut impossible de décider si les faisceaux des étamines épipétales étaient indépendantes, ou seulement des ramifications de ceux de la corolle.

Pour éclaircir ce point, je m'adressai à l'*Erica tetralix* et au *Calluna vulgaris*. Il est vrai que les fleurs de ces plantes sont petites, mais elles offrent l'avantage que, pour en faire des coupes, on peut se servir du microtome. Il s'agissait donc simplement d'obtenir des coupes longitudinales et transversales telles qu'il en ressortît si les faisceaux vasculaires des étamines surnuméraires (épipétales) provenaient du torus ou des faisceaux de la corolle ²⁾.

Or, ces recherches m'ont appris :

1°. Que, tant chez *Erica* que chez *Calluna*, il existe une connexion organique entre la corolle et les étamines.

2°. Que le faisceau vasculaire qui pénètre dans le segment de la corolle et celui qui pourvoit l'étamine épipétale naissent si près l'un de l'autre, qu'ils peuvent être considérés comme des branches d'un faisceau unique.

¹⁾ Eichler, *l.c.*, p. 336.

²⁾ Pour l'emploi du microtome à bascule, j'ai suivi les indications données par M. Moll dans son article: *De toepassing der paraffine-in-smelting op botanisch gebied* (*Maandblad voor Natuurwetenschappen*, 14^e jaarg., p. 64). J'ai également fait mon profit des conseils pratiques de M. J. van Rees; voir son *Beitr. z. Kenntniss der inneren Metamorphose von Musca vomitoria* (*Zool. Jahrb.*, III Bd., p. 10). — Il convient de remarquer que l'inclusion de fleurs dans la paraffine fondue présente des difficultés spéciales.

Cette dernière circonstance tendrait à faire croire qu'un segment de la corolle et une étamine épipétale dérivent du même rudiment organique, appartiennent donc à un même verticille. Il resterait indécis, toutefois, si une division de la corolle produit une étamine, ou si inversement une étamine produit une division de la corolle, ou si, enfin, l'un et l'autre organe sont des produits de scission équivalents d'une ex-croissance primordiale.

Si l'on consulte ce que Payer et Baillon (d'après Eichler, *l.c.*, p. 342) ont trouvé concernant le développement des Ericacées, on est amené à conclure qu'il y aurait encore un autre mode d'explication, rendant inutile la considération ultérieure de celui qui vient d'être proposé. Ces auteurs prétendent, en effet, qu'à l'état jeune les étamines épipétales ne sont *pas* en connexion avec les segments de la corolle qui y correspondent. Si leurs observations sont exactes, on doit admettre que c'est seulement au cours du développement postérieur que se produit la fusion de la corolle avec les étamines et que viennent aussi à se réunir par leur base, bien qu'initialement séparés, les faisceaux vasculaires des organes en question. Ou bien, la séparation initiale des faisceaux (observée extérieurement) serait-elle compatible avec leur connexion interne originaire? Il est à regretter que cette question doive provisoirement rester sans réponse, l'étude du développement et celle de la marche des faisceaux vasculaires ayant donné des résultats qui, sans nouvelles recherches, ne sauraient être conciliés entre eux, et sont donc impropres aussi à jeter du jour sur l'obdiplostémonie et la corolle staminodique de l'*Erica tetralix*.

EXPLICATION DES FIGURES.

PLANCHE III.

- Fig. 1. Corolle normale fendue et étendue, pour montrer la disposition des faisceaux vasculaires.
- " 2. Corolle normale, l'une des dents tant pourvue, du côté gauche, d'un petit sac pollinique.
- " 3. *id.*, avec un appendice au sac pollinique.
- " 4. Corolle anormale fendue et étendue, avec une dent entièrement staminodique et une autre à demi staminodique.
- " 5. Segment staminodique de la corolle, en relation avec les segments voisins, auxquels il n'est plus uni que par une bande de parenchyme incolore et à parois minces.
- " 6. Trois segments staminodiques de la corolle.
- " 7. Une étamine normale.
- " 8. Un segment staminodique de la corolle.
- " 9. Deux étamines normales à anthères soudées.
- " 10. Inflorescence de fleurs normales;
- 10a. Une fleur séparée;
- 10b. Un pistil à style courbé en demi-cercle.
-

LA GÉNÉRATION SEXUÉE DES GLEICHÉNIACÉES,

PAR

N. W. P. RAUWENHOFF.

Introduction.

A notre époque, où les résultats de toute recherche scientifique sont rendus publics aussi promptement que possible, l'application de l'antique règle: „nonum prematur in annum” peut certes être dite une rareté.

Pour le travail qui va suivre, le terme en question a toutefois été dépassé. Commencé en novembre 1876 (comme il sera exposé ci-dessous), ce travail a été repris plus d'une fois et n'a été clos que cette année. Les premiers résultats obtenus ont fait l'objet de communications préliminaires à l'Académie royale des sciences d'Amsterdam, dans les séances publiques du 27 janvier et du 30 juin 1877, et au Congrès botanique international tenu à Amsterdam en avril 1877 (voir les Procès-verbaux de ces séances). Les deux années suivantes, les expériences ont été continuées, et, à l'occasion des phénomènes que j'avais observés lors de la germination des spores, j'ai donné une description de celle-ci dans la *Botan. Zeitung* de 1879, N°. 28, p. 441 et suiv.; cette description, accompagnée de figures, a trouvé place aussi dans les *Verslagen en Mededeelingen* de l'Académie des sciences (2^e série, T. XIV, p. 320) et dans les *Arch. néerl.* (T. XIV, p. 347). Mes autres résultats, toutefois, sont restés en portefeuille jusqu'en 1887, moment

où, reprenant les recherches sur des matériaux nouveaux, j'ai répété, contrôlé et étendu les expériences antérieures, en utilisant les grands perfectionnements qu'avaient reçus, dans les derniers temps, les procédés d'exécution et d'étude des préparations microscopiques. Ainsi est né le présent Memoire, qui, déjà rédigé en partie il y a quelques années, a maintenant été totalement refondu et mis en harmonie avec les vues et les résultats actuels.

Néanmoins, aujourd'hui encore, l'étude est loin d'être complète et il reste des points obscurs. Nul ne le sait mieux que l'auteur lui-même. Mais je crois, pourtant, que ce mémoire pourra donner une idée du développement de la génération sexuée chez les *Gleichéniacées*, et des points en lesquels cette génération s'écarte de celle d'autres familles de Fougères. En outre, mes recherches ont mis en lumière de remarquables différences quant au mode de croissance des prothalles. Or, aucun travail de ce genre n'ayant encore été publié, que je sache, au sujet de ce groupe peu nombreux mais intéressant de Fougères, j'espère que les pages suivantes seront accueillies non sans intérêt comme contribution à la connaissance des Cryptogames en question.

UTRECHT, Oct. 1889.

Aperçu historique.

Parmi les Fougères, les *Gleichéniacées* sont encore comptées comme une famille propre, de même rang que les *Polypodiacées*, *Cyathéacées*, *Schizéacées*, *Osmondacées* et *Hyménophyllacées*. Les caractères qui distinguent les *Gleichéniacées* sont, d'après les systématistes, les suivants : fronde fine, parfois décomposée-pennée, dichotomiquement ramifiée, qui persiste et s'agrandit par le développement de bourgeons formés à l'aisselle des ramifications ; sores composés de 2—4 sporanges,

insérés à la face inférieure des frondes, nus et sans indusium; sporanges sessiles et pourvus d'un anneau élastique complet, horizontal ou obliquement horizontal, qui s'ouvre par une fente verticale. A cet égard, il y a accord entre Presl, *Tentamen Pteridographiae* p. 47, Mettenius, *Filices horti bot. Lipsiensis* p. 112, J. Smith, *Historia Filicum* p. 337, Id.. *Ferns, british and foreign* p. 247, et autres auteurs. Soit qu'avec Mettenius on regarde comme caractère principal la structure et le mode de déhiscence du sporange, soit qu'avec Hooker et Baker on cherche plutôt ce caractère dans le mode de développement de la fronde fertile, dans l'un et l'autre cas les Gleichéniacées paraissent devoir conserver leur rang comme famille particulière. De plus en plus toutefois, surtout dans les derniers temps, on a voulu déduire la place, à assigner aux groupes de Cryptogames, non seulement de quelques caractères extérieurs, mais aussi, et en première ligne, de l'histoire de leur développement. Essaie-t-on d'appliquer ce critérium aux Gleichéniacées, on reconnaît bientôt que toutes les données nécessaires nous manquent jusqu'ici, notamment en ce qui concerne les premiers développements, la germination des spores et la formation des prothalles et des organes sexuels. La description systématique, qui pour cette famille a même été faite en majeure partie d'après des échantillons d'herbier (voir Smith, *Historia Filicum*, 1875, p. 72), ne va pas au-delà de la considération des sporanges. De la structure des spores (comme ne pouvant plus être observée à la loupe) il n'est tenu aucun compte. Mettenius seul les mentionne, dans sa caractéristique des Gleichéniacées (*Filices horti bot. Lips*, 1856, p. 112), en ces termes: „*Sporae oblongae, stria singula notatae. Die Sporen sind länglich und mit einer Längsleiste versehen, z. B. Gleichenia glauca, ferruginea, pubescens, u. s. w.*” Les écrits anatomiques et physiologiques sont, eux aussi, très pauvres en renseignements sur les Gleichéniacées. Il n'y a guère d'exception à faire que pour le beau mémoire de Hugo von Mohl sur la structure des spores, mémoire publié dès 1833 et réim-

primé sans changement en 1845 (dans les *Vermischte Schriften botan. Inhalts*, p. 70). L'auteur y note que *Mertensia gigantea* et *Gleichenia microphylla* (qui étaient alors censées appartenir aux Osmondacées) ont des spores pyramidales, de la forme d'une pyramide triangulaire à base arrondie, tandis que *Mertensia pubescens ovale* possède des spores à côte longitudinale. Cette différence de forme des spores, que von Mohl attribuait déjà très-rationnellement à leur différence de situation dans les cellules mères, a ensuite été étudiée plus spécialement, chez les différentes familles des Fougères, par Russow (*Vergleich. Untersuchungen u. s. w.*, 1871, p. 89). Les spores sphéro-tétraédriques, que cet auteur a nommées *radiaires*, se rencontrent dans tous les groupes de Fougères; dans les divisions des Polypodiacées, Schizéacées, Gleichéniacées et Marattiacées, où l'on trouve simultanément des spores *bilatérales* (les spores ovales de von Mohl), ces dernières sont, d'après lui, beaucoup plus abondantes. A ces courtes indications concernant les spores, ajoutez la mention faite par Alex. Braun (*Verjüngung der Natur*, pag. 123) du remarquable mode d'accroissement des feuilles chez les espèces de *Gleichenia* et de *Mertensia*, — le développement de ces feuilles est temporairement arrêté, de sorte que le sommet, formant en apparence un bourgeon dans l'angle de la bifurcation, ou bien reste toujours dans cet état, ou bien, à la saison suivante, se développe de nouveau de la même manière, c'est-à-dire incomplètement, — et l'on aura à peu près tout ce qui est connu, en dehors de la partie purement systématique, de la famille des Gleichéniacées.

Il y a certes lieu d'être surpris que cette famille n'ait pas été étudiée plus à fond, lorsqu'on voit avec quelle prédilection l'attention se fixe aujourd'hui sur l'histoire du développement des Cryptogames supérieures, de sorte que presque chaque famille a attiré plus d'un travailleur; et lorsqu'on considère que les Gleichéniacées étendent leur domaine du Japon à la Nouvelle-Zélande (J. Smith, *Historia Filicum*, p. 338) et que, sans être précisément du nombre des Fougères à bon marché

et généralement répandues, elles se rencontrent pourtant en différentes espèces, portant des spores, dans les jardins botaniques et chez les amateurs de plantes. Je ne puis m'expliquer ce phénomène que par les difficultés attachées à la culture de ces plantes, surtout à la propagation au moyen des spores, difficultés qu'on ne parvient à surmonter qu'en observant toutes sortes de précautions et en s'armant d'une forte dose de persévérance. L'étude de ces plantes prend par suite beaucoup de temps, ce qui, après quelques tentatives infructueuses, aura peut-être découragé maint observateur. Mon expérience personnelle, en effet, a pleinement confirmé ce que dit M. E. Mayer dans son excellent article sur la culture des Fougères, à savoir, que la plus grande attention doit être apportée 1° au choix des spores, 2° au moment du semis et du repiquage des prothalles, et 3° à la préservation des jeunes plantes contre l'atteinte des insectes, des mucédinées, des algues, des mousses, etc. (Regel, *Gartenflora*, 1875, T. XXIV, p. 45.) Ordinairement, ces divers points sont plus ou moins négligés, surtout le 1^{er} et le 3^e, et alors rien ne lève, ou bien on voit lever d'autres plantes que celles qu'on attendait, ou bien les jeunes plantes déjà obtenues ne tardent pas à périr.

M. Mayer paraît avoir réussi à élever de spores la plupart des Fougères, sauf les Hyménophyllacées, et si les matériaux provenant de ses cultures avaient fait l'objet d'un travail scientifique, la lacune existant dans nos connaissances au sujet du développement des Fougères aurait probablement déjà été comblée avant la date de mes premières recherches. En ce qui concerne les Gleichéniacées, il est parvenu à tirer de semis une espèce, le *Gleichenia dicarpa* R. Br. D'autres espèces il ne put obtenir de bonnes spores. Mais, à en juger par cette espèce unique, il tend à croire que la reproduction des *Gleichenia* n'offrira pas plus de difficultés que celle de beaucoup d'autres Fougères. Relativement aux Gleichéniacées, voici ce qu'il dit: „Les spores de cette famille de Fougères approchent de la couleur jaune soufre, ce qui les rend faciles

à reconnaître, même sans loupe. La difficulté d'obtenir de bonne semence s'explique aisément quand on a l'occasion de rechercher des spores sur des exemplaires de *Gleichenia* beaux et vigoureux. La plupart des feuilles ne portent que des sporanges vides ou sont encore trop jeunes." Ses prothalles de *Gleichenia* mettaient, de leur première apparition jusqu'à la formation de la première feuille, cinq mois, de sorte qu'un repiquage répété était nécessaire. „Les prothalles de *Gleichenia dicarpa* sont presque orbiculaires, avec un diamètre de près de 3 mm. et une échancrure cordiforme, qui atteint presque le quart du diamètre. Les bords sont entiers et un peu relevés. La couleur est vert foncé. Le prothalle se reconnaît à ses poils radiculaires, qui deviennent visibles par suite du redressement des bords. Ces poils occupent sur la face inférieure, au centre du prothalle, le tiers de la surface; ils sont courts, de même longueur, et ont une couleur brune, à éclat métallique."

Voilà ce que nous apprend M. Mayer. Quant à moi, j'ai réussi à faire germer les spores de différentes espèces du genre *Gleichenia*, et à amener quelques-unes d'entre elles à l'état de jeunes plantes, non sans avoir éprouvé, il est vrai, nombre d'échecs préalables. Finalement, toutefois, j'ai obtenu des matériaux en quantité suffisante pour pouvoir suivre et décrire tout le développement de la génération sexuée chez ces plantes. Avant de faire connaître les résultats auxquels je suis parvenu, il ne sera pas déplacé, me semble-t-il, de donner quelques détails sur l'historique de mes cultures: d'une part, ils mettront en lumière le mode de vie de ces végétaux intéressants, mais délicats; d'autre part, mon expérience personnelle aura peut-être quelque utilité pour d'autres, qui voudraient s'occuper, en vue de recherches scientifiques, de la culture des *Gleichenia*.

Histoire de mes cultures.

Stimulé par les résultats favorables obtenus au jardin botanique d'Utrecht dans la culture des Marattiacées, culture entreprise sur mes conseils par M. le Dr. H. F. Jonkman, à cette époque assistant pour la botanique à notre université ¹⁾, j'essayai de faire germer aussi les spores de différentes espèces de *Gleichenia*. Dans ces essais, M. Jonkman me seconda avec zèle de son aide très-appréciée. Grâce à la bonté de feu M. J. A. Willink Wz., de Driebergen, j'avais reçu des frondes vivantes et fructifères de *Gleichenia flabellata*, *Gl. hecistophylla* et *Gl. Mendelli*. Après avoir été examinées au microscope, les spores de ces frondes furent semées, le 18 novembre 1876, sur de la tourbe qui avait été bouillie dans l'eau et qui était contenue dans de petits pots neufs, auxquels la même opération avait été appliquée. Recouverts de cloches et placés dans du sable humide et de l'eau, ces pots furent maintenus à une lumière tempérée, dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau et à une température de 60° à 70° F. Dans ces conditions, les spores des deux espèces nommées en dernier lieu germèrent déjà au bout de 15 jours à 3 semaines; celles du *Gleichenia flabellata*, manifestement plus faibles, levèrent plus tard, quelques-unes au bout de 5 à 6 semaines seulement, et restèrent aussi en arrière des deux autres dans la suite de leur développement. Des *Gl. hecistophylla* et *Mendelli*, au contraire, les prothalles eurent une croissance régulière, et en mars 1877 il s'y montra des anthéridies, en mai des arché-

¹⁾ Des résultats de M. Jonkman j'ai donné un aperçu préliminaire à l'Académie des sciences d'Amsterdam, dans les séances du 25 Sept. 1875 et du 27 mai 1876 (voir les Procès-Verbaux de ces séances). Plus tard, M. Jonkman lui-même a exposé, dans la *Botan. Zeitung*, 1878, p. 129, une partie de ses recherches, puis il a fait de celles-ci le sujet de sa thèse universitaire, publiée sous le titre: *De geslachtsgeneratie der Marattiaceen*, Utrecht, 1879.

gonés. Au sujet de ces cultures j'ai donné quelques détails dans mes communications préliminaires à l'Académie des sciences d'Amsterdam, séances du 27 janvier et du 30 juin 1877 (Voir les Procès-Verbaux de ces séances).

Des archégonés apparus, quelques-uns furent fécondés, et au mois de septembre 1877 je trouvai quelques exemplaires de *Gleichenia hecistophylla* montrant la première petite feuille de la génération suivante, sous la forme d'un élargissement en massue, à l'extrémité d'un pédicelle de 4 à 5 mm. de longueur. Outre ces plantes, il y avait encore quelques prothalles sains pourvus d'anthéridies et d'archégonés; mais la plupart étaient morts dans le courant de l'été. Les prothalles vivants furent dépotés en octobre, puis une seconde fois un peu plus tard, de sorte qu'au mois de janvier 1878 il restait encore en vie quelques individus, qui toutefois finirent également par mourir. Les prothalles de *Gleichenia flabellata* et de *Gl. Mendelli* avaient déjà péri avant la fin de 1877.

Peu de temps après ce premier semis, j'eus l'occasion de constater combien est grande l'influence de l'état des spores sur le résultat de l'expérience. Par l'obligeante entremise de M. W. F. Thiselton Dyer, j'avais reçu du Jardin de Kew des folioles sporifères de *Gl. flabellata* et de *Gl. dicarpa*, qui, bien que saines d'aspect, avaient été un peu desséchées durant le transport. De ces spores, semées le 10 décembre 1876 avec les mêmes soins que les précédentes, celles de *Gl. flabellata* ne germèrent pas du tout, et celles de *Gl. dicarpa* formèrent très-lentement quelques prothalles, qui, après quelques mois d'une vie souffreteuse, succombèrent tous.

Ainsi donc, bien que d'au moins une espèce de *Gleichenia* quelques individus eussent parcouru la première génération tout entière, le nombre en était petit. La grande majorité des prothalles s'étaient mis tôt ou tard à languir et n'avaient pu résister à leurs ennemis, moisissures, filaments d'algues et protonémas de mousses, dont, malgré le nettoyage répété des *Gleichenia*, on ne parvenait presque pas à les débarrasser.

Il semblait donc expédient, pour obtenir à différentes phases de développement les matériaux d'étude nécessaires, de réitérer fréquemment les semis, avec des spores aussi saines que possible. Heureusement, je fus largement mis en état de le faire par la libéralité de M. J. A. Willink, qui me permit de récolter les spores de ses plantes vivantes, chaque fois que celles-ci en fournissaient l'occasion. En conséquence, le 20 octobre 1877, un nouveau semis eut lieu avec les sporanges des *Gl. flabellata*, *Mendelli* et *hecistophylla*. De la première de ces espèces je trouvai, après un intervalle de dix jours seulement, nombre de spores germées dans le sporange encore clos; le 7 novembre suivant, plusieurs spores devenues libres avaient déjà formé des prothalles de quatre cellules ou plus. Mais le développement ultérieur de ces prothalles, ainsi que de ceux des deux autres espèces, marcha mal. Il ne tardèrent pas à languir, et au commencement de l'été de 1878 il ne restait presque plus rien de ce semis.

Avec le *Gleichenia rupestris*, semé le 20 novembre 1877, les résultats furent plus favorables. Les spores de cette espèce, que j'avais reçues alors pour la première fois, paraissent être plus vigoureuses que celles des autres espèces. A l'origine, toutefois, la germination marcha encore lentement et un grand nombre de spores moururent dans les sporanges non ouverts. Un examen attentif me fit voir que cela tenait principalement à la solidité des parois des sporanges. Ceux-ci s'ouvraient difficilement et les jeunes prothalles, à peine formés, étouffaient pour ainsi dire dans l'étroit espace où ils étaient enfermés. En conséquence, le 14 décembre, les sporanges encore sains furent rempotés après avoir été ouverts : il s'ensuivit bientôt une germination copieuse, de sorte que, en mars 1878, les jeunes prothalles surabondants durent être transplantés dans d'autres pots. Ils continuèrent à croître avec vigueur, furent encore rempotés une couple de fois pendant l'été, et fournirent, en août 1878, des prothalles complètement développés avec anthéridies, archégones et jeunes embryons, puis,

en novembre 1878, quelques jeunes plantes, qui furent conservées dans l'alcool, pour l'étude ultérieure.

Le 12 décembre 1877, je semai de nouveau des spores fraîchement récoltées de *Gleichenia hecistophylla* et de *Gl. rupestris*. Cette fois, les sporanges furent ouverts avant d'être confiés à la terre, et les spores trouvèrent donc immédiatement abondance d'espace et de lumière. Au début, ces spores germèrent rapidement et vigoureusement. Le 2 janvier 1878, il y en avait déjà un assez grand nombre en plein développement. Un peu plus tard, celles de *Gl. hecistophylla*, fortement attaquées par des algues et des mousses, commencèrent, malgré des nettoyages répétés, à languir, de sorte qu'on n'en retira pas grand'chose. Les spores de *Gl. rupestris*, saines et robustes d'aspect, continuèrent à croître convenablement et formèrent quantité de prothalles, qui, plus d'une fois repotés au cours de l'été suivant, fournirent en partie des jeunes plantes, lesquelles toutefois moururent plus tard, après avoir poussé quelques petites feuilles. Des essais de germination ont aussi été faits au printemps. Le 15 avril et le 1^{er} mai 1878, je semai, avec tous les soins indiqués et, comme toujours, après examen microscopique, des spores: la première fois, celles de *Gl. rupestris* et de *Gl. hecistophylla*, la seconde fois, celles de *Gl. flabellata* et de *Gl. rupestris*. Mais, quoique les spores parussent très saines, le développement s'opéra moins bien que précédemment. L'été, comme le remarque M. Mayer dans l'article cité plus haut, ne semble pas y convenir spécialement. De ces cultures je n'obtins que quelques faibles prothalles de *Gl. hecistophylla* et de *Gl. rupestris*, prothalles qui moururent au bout de peu de temps.

Dans l'automne de cette même année, deux autres semis eurent encore lieu. Le 8 octobre 1878, les spores d'un pied de *Gleichenia circinata*, cultivé au jardin botanique d'Utrecht, furent portées directement de la plante sur la terre: le 6 novembre, ces spores étaient en parfaite germination. Le 16 novembre 1878, je reçus de M. le professeur Reichenbach, de

Hambourg, des feuilles bien vivantes et sporangifères des *Gl. hecistophylla*, *flabellata*, *semivestita*, *Spelunca*, *rupestris* et *microphylla*. Les spores de ces feuilles étaient, la plupart, en bon état; le semis, effectué aussitôt que possible, promettait d'abord un résultat favorable, mais finalement il n'aboutit, lui aussi, qu'à la production de petites plantes portant une couple de folioles.

Enfin, dans l'été de 1887, la reproduction de Gleichéniacées au moyen de spores a été essayée encore une fois. Par l'amicale intervention de M. Treub, qui voulut bien se charger lui-même du transport, j'avais obtenu du jardin de Kew des sporanges frais de *Gleichenia flabellata*, de *Gl. circinata* var. *microphylla* et de *Gl. dicarpa*. Après examen microscopique de l'état des spores, celles-ci furent semées, avec les précautions observées lors des essais précédents, dans de la tourbe récemment bouillie, placée dans de petits pots qui avaient également subi l'action préalable de l'eau bouillante. Les premiers résultats furent, en majeure partie, semblables à ceux des expériences antérieures. Au bout de six semaines, rien n'avait levé du *Gleichenia flabellata*. Les spores étaient décolorées et mortes. La reproduction de semis est très difficile pour cette espèce, surtout parce qu'on a tant de peine à en obtenir les spores (les seules spores bilatérales que j'aie rencontrées chez les Gleichéniacées, voir plus loin p. 170) dans l'état de plus grande aptitude à la germination. Dans les sporanges, elles ne sont ordinairement pas encore arrivées à maturité parfaite, et attend-on plus longtemps, les sporanges sont en général déjà vides. Pour les autres espèces, le résultat fut beaucoup meilleur. Après six à sept semaines, j'avais de chacune d'elles quantité de jeunes prothalles, les uns clavi-formes, les autres cordiformes, mais encore dépourvus d'anthéridies. Celles-ci, toutefois, se montrèrent peu à peu, et le 14 octobre 1887, donc deux mois plus tard, il y avait déjà, chez les deux variétés de *Gleichenia circinata*, quelques prothalles à archégones, qui à la fin de l'année fournirent de jeunes plantes avec racine primaire, pétiole et bourgeon. Des

trois espèces en question, les cultures restèrent, après plusieurs repotages et de fréquents nettoyages, aussi en vie pendant l'année 1888, de sorte que maintenant encore j'ai de chacune d'elles des représentants, aussi bien des prothalles que des jeunes plantes. La croissance de ces dernières, toutefois, est extrêmement lente. Les individus les plus développés, âgés aujourd'hui de plus de 18 mois, ne mesurent que 3 à 4 centimètres de hauteur et consistent en trois ou quatre petites feuilles, dont la plus grande compte 15 à 18 folioles (ou plutôt pinnules), tandis que les racines ne dépassent guère les feuilles en longueur, et parfois même sont encore plus petites que celles-ci. Il est évident, même en tenant convenablement compte des conditions peu favorables dans lesquelles vivent ces plantes cultivées, que leur croissance a lieu avec une remarquable lenteur.

On voit, par ce court aperçu, qu'il n'y a pas eu défaut de tentatives répétées et que beaucoup de persévérance et de patience est nécessaire pour la culture des Gleichéniacées. Cette besogne prend en outre un temps considérable, car les cultures doivent être constamment surveillées, itérativement nettoyées avec soin et plusieurs fois repotées, si l'on veut pouvoir espérer quelque succès.

Une première condition est toujours que les spores soient bien saines, d'un jaune vif, gonflées, à grand noyau distinct et à contenu dense. Les spores incolores ou mal développées doivent être invariablement rejetées. Dans les cas exceptionnels où le semis de pareilles spores a été essayé, notre présomption d'insuccès s'est vue pleinement confirmée. D'autre part, il ne faut pas oublier que, même des meilleures spores, quelques-unes germent beaucoup plus tardivement que les autres. Si réussies que fussent les cultures, j'y trouvais, à côté de prothalles passablement développés, des spores venant à pleine de germer, et même des spores encore closes, bien que restées saines.

Structure des spores.

Les spores des espèces de *Gleichenia* que j'ai examinées présentent deux formes différentes. Elles sont ou bien radiaires ou bien bilatérales, pour user de la terminologie de M. Russow (voir plus haut, p. 160). Les *spores radiaires*, auxquelles appartiennent celles de *Gleichenia hecistophylla*, *Gl. rupestris*, *Gl. microphylla*, *Gl. semi-vestita*, *Gl. circinata*, *Gl. Spelunca*, *Gl. dicarpa*, sont arrondies en boule d'un côté et limitées de l'autre par trois faces sensiblement planes, de sorte qu'elles ont à peu près la figure d'une pyramide triangulaire superposée à un segment sphérique. Pour cette raison, on les appelle aussi parfois spores sphéro-tetraédriques, et leur forme s'explique, comme l'ont déjà indiqué M. Kny (*Die Entwicklung der Parkeriaceen*, p. 7) et d'autres, par la manière dont elles naissent dans le sporange, à savoir, par quadripartition des cellules mères. Chacune des trois faces accolées à une face semblable de la spore sœur est peu voûtée, la face extérieure, au contraire, est fortement bombée (Voir Pl. IV, fig. 1, et aussi les fig. 1 et 2 de la Note insérée, comme il a été dit p. 157, dans les *Arch. néerl.*, T. XIV, p. 347). Lorsque la spore repose sur le côté sphérique, les trois faces en question ressortent nettement, grâce à trois côtes assez épaisses, qui se réunissent au sommet de la pyramide et qui marquent les places où la spore s'ouvrira lors de la germination (fig. 1 et 2). Ces côtes s'étendent du sommet jusqu'à l'équateur de la spore.

La paroi des spores est incolore et transparente, et elle ne présente à l'extérieur ni verrucosités ni épaississements réticulés, comme on en rencontre si fréquemment sur beaucoup d'autres spores de Fougères. Par contre, les spores sont pourvues extérieurement de trois bandes ou poutres assez larges et assez épaisses, qui se trouvent à peu près au niveau de l'équateur de la spore, entre les bases des côtes, sans toucher celles-ci. Elles forment ainsi autour de ces côtes un triangle non fermé aux angles. A l'origine, il ne fut pas facile de

tirer les choses au clair quant à ces poutres, parce que les spores non germées se placent généralement, ou bien de façon que les trois côtes soient dirigées en haut (un peu obliquement, la spore reposant sur la face bombée et sur l'une des poutres), ou bien (lorsque la spore est appliquée par l'une des faces planes) de façon que la face bombée soit tournée vers l'observateur. Dans le premier cas, les poutres ne se voient qu'indistinctement; dans le second, elles sont couvertes par le contenu opaque de la spore. C'est seulement chez des spores qui avaient germé et développé des prothalles de deux ou trois cellules que les poutres ressortirent nettement dans différentes situations, parce que la position de la spore était déterminée par la forme du prothalle, et qu'en outre, dans beaucoup de cas, la paroi de la spore pouvait être observée débarrassée de son contenu (Voir les fig. 4, 6, 8, 9, 10, 18, 19, 27, 28, 35). Vues d'en haut, les poutres se montraient alors très-réfringentes, plus épaisses au milieu qu'aux bords, parfois faiblement striées en travers, et amincies aux deux extrémités, où elles se confondent avec la paroi externe de la spore.

En ce qui concerne les *spores bilatérales*, que je n'ai rencontrées jusqu'ici que chez le *Gleichenia flabellata* (dans ma communication préliminaire, Procès-verbal de la séance du 27 janvier 1877 de l'Acad. d. sc. d'Amsterdam, il est dit par erreur que le *Gl. dicarpa* présente également des spores bilatérales; un examen plus attentif des spores de cette plante, recueillies en divers lieux, m'a montré qu'elles sont toutes radiaires), ces spores bilatérales ont ordinairement la forme de petits haricots et ne possèdent qu'une seule côte, toujours située au côté long, concave. Chez ces spores aussi, la paroi est incolore, transparente et dépourvue de petites verrues ou d'éminences réticulées: mais, de part et d'autre de la côte, parallèlement à celle-ci et très rapprochée d'elle, se trouve une poutre unique; ces poutres n'ont pas toute la longueur de la côte, et sont ordinairement moins épaisses et moins larges

que les poutres des spores radiaires, ce qui les rend encore moins faciles à observer que celles-ci, sur les spores non germées, remplies d'un contenu jaune et opaque (Voir *Arch. néerl.*, T. XIV, Pl. VII, fig. 14 et 15). Ici encore, toutefois, les deux poutres deviennent très distinctes sur les valves ouvertes, dès que la germination a donné naissance à un prothalle d'une couple de cellules et que, par suite, la paroi de la spore a pris une autre position (*Ibid.*, fig. 16 et 17). De même, les poutres sont bien visibles sur les spores incolores, non mûres ou mortes, sans contenu opaque.

Quand on examine des coupes de spores (qu'il est facile d'obtenir en immergeant les sporanges encore fermés ou les spores elles-mêmes dans une couche de gomme additionnée d'un peu de sucre et étendue à la surface d'un liège, et en laissant sécher le tout pendant quelques jours, après quoi la masse est tout juste assez durcie pour qu'on puisse en faire des coupes minces), on distingue dans la paroi différentes couches, tant chez les spores bilatérales que chez les radiaires, bien que chez les premières l'épaisseur de la paroi soit en général plus faible. La couche externe, que M. Tschistiakoff (*Ann. d. sc. nat.*, 1874, 5^e Sér. T. XIX, p. 227) appellerait *perisporium* est relativement mince. On n'y distingue pas de structure stratoïde. Sous cette couche est situé l'*exosporium*, ordinairement plus épais, là surtout où se trouvent les poutres, et presque toujours composé de deux, parfois de trois couches différentes. La partie la plus interne de la paroi, l'*endosporium*, est généralement assez mince (Pl. IV, fig. 11 et 12). Ces différentes couches pariétales, que d'autres auteurs distinguent seulement en exine et intine (tels, par exemple : M. Kny chez *Osmunda*, dans Pringsheim, *Jahrb. f. w. B.*, VIII, p. 2, et chez *Ceratopteris*, dans son *Entw. d. Parkeriaceen*, p. 8 ; M. Fischer v. Waldheim, dans Pringsheim, *Jahrb.* IV, p. 372), présentent toutes un haut degré de résistance. La réaction de la cellulose n'a pu y être provoquée par aucun moyen. Avec une forte solution de potasse, l'exospore et l'endospore

sont colorées en jaune, la couleur de l'épispore change peu; aucun gonflement ne se produit. L'iode colore seulement, en brun jaunâtre, les deux premières de ces couches; les poutres restent à peu près incolores. Le réactif de Schultze, avec ou sans traitement préalable par la potasse ou par l'acide nitrique, ne donne qu'une coloration jaune brunâtre et un très léger gonflement. Même alors, les limites des couches restent parfaitement tranchées. Il en est de même avec l'acide chromique, qui ne détermine qu'une coloration jaune foncé, sans gonflement. L'acide sulfurique concentré fait d'abord pâlir la paroi, qui, sous une action plus prolongée, devient brun violet, mais en conservant parfaitement nets les contours de ses couches et en n'éprouvant qu'un faible gonflement; par contre, des parois fortement épaissies de cellules annulaires du sporange, qui se trouvaient accidentellement mêlées à la préparation, furent assez promptement détruites, de sorte que finalement, dans la masse noir brunâtre restante, leurs formes n'étaient plus à reconnaître. Le traitement des spores par la teinture d'iode et, après évaporation de l'alcool, par l'acide sulfurique concentré, ne fait pas apparaître la réaction de la cellulose. Les couches de la paroi se colorent en jaune brunâtre, surtout l'exospore; l'épispore, même alors, ne subit qu'un faible changement de couleur. L'iode est absorbé le plus par le contenu de la spore, surtout par le noyau, qui, sous ces influences, devient jaune brunâtre.

Le *contenu de la spore*, dans l'état de maturité, mais avant la germination, est jaune d'or foncé, opaque, fortement réfringent, d'aspect homogène et solide dans la majeure partie de sa masse, avec çà et là quelques globules, qui ont toute l'apparence de globules de graisse ou de gouttelettes d'huile, et ne sont que peu ou point colorés. Immédiatement au-dessous du point de jonction des trois côtes chez les spores radiaires (*Arch. néerl.*, T. XIV, Pl. VIII, fig. 1 et 2), et au-dessous du milieu de la côte unique chez les spores bilatérales (*Ibid.*, fig. 14 et 15), on voit un grand noyau nucléolé,

rond, peu coloré, qui au début de la germination change souvent de forme, devient polyédrique et émet des fils plasmatiques ou pseudopodies.

Lorsque la spore immergée dans l'eau est rompue par pression, le contenu en sort sous la forme de grumeaux irréguliers, jaunes, très réfringents (non biréfringents, suivant la juste remarque de M. Kny, *Parkeriaceen*, p. 8), mêlés de petits globules incolores, et parfois on réussit alors à observer le noyau à l'état de liberté dans l'eau. Les globules en question se voient fréquemment aussi comme de petits corps — assez gênants pour l'observation — adhérents à la surface externe de spores intactes; c'est ce qui a lieu lorsque, dans l'opération de l'ouverture d'un sporange, quelques spores ont été meurtries, chose difficile à éviter. Optiquement, ces globules sont tout à fait semblables à des globules de graisse, et c'est sous ce nom qu'on les désigne habituellement. Pourtant, leurs réactions chimiques ne sont pas complètement d'accord avec cette assimilation. Dans la potasse ils jaunissent, sans se dissoudre; ils ne se dissolvent pas non plus dans l'alcool; dans l'acide sulfurique ils confluent en boules plus grosses, sans perdre leurs contours nets. Les grumeaux à éclat vif sont également insolubles dans la potasse, raison pour laquelle M. Kny, chez *Ceratopteris* (*Parkeriaceen*, p. 8), ne les regarde ni comme des corps protéiniques, ni comme de l'amidon: d'autres auteurs d'écrits sur les spores des Fougères (à l'exception de Fischer von Waldheim, dans Pringsheim, *Jahrb. f. wiss. Bot.*, IV, p. 373) glissent sur ce sujet et ne disent presque rien du contenu chimique de la spore. Pourtant, c'est là un point des plus importants, et qui mériterait bien une étude approfondie, eu égard surtout aux changements considérables que ce contenu subit lors de la germination. S'il était possible de faire s'opérer cette germination sur le porte-objet du microscope ou dans la chambre humide, sans prolifération de filaments mucédinéens, on aurait peut-être ici, vu la lenteur du processus, l'occasion favorable de suivre pas à pas la transmutation du contenu et la for-

mation de la chlorophylle, de la cellulose et de l'amidon, au moins chez les spores telles que celles des *Gleichenia*, où le contenu n'est pas rendu opaque par des verrues, des aiguillons ou des côtes de l'exine ou de l'exospore. Pour en revenir à la masse brillante et fortement réfringente qui remplit les spores de *Gleichenia*, celle-ci est bien dûment composée en grande partie de matières protéiniques, comme on le reconnaît en traitant par le réactif de Millon les spores préalablement meurtries: non seulement le grand noyau cellulaire, mais aussi quantité de grumeaux prennent alors une couleur rouge brique (voir *Arch néerl.*, T. XIV, Pl. VIII, fig. 8). A côté de ces grumeaux, toutefois, il y en a d'autres, également très réfringents, que le réactif de Millon ne colore pas, et dont je n'ai pu découvrir la nature chimique. Quant à l'amidon, qui, on le verra tout à l'heure, apparaît très peu de temps après la germination, je ne l'ai jamais trouvé dans la spore non germée.

La grandeur des spores radiaires diffère peu chez les différentes espèces de *Gleichenia* que j'ai examinées. Celles de *Gl. rupestris* sont les plus grosses et possèdent aussi les parois les plus épaisses, mais chez les autres la différence de dimension est minime; au reste, même par l'ensemble de leurs caractères, elles ne se laissent presque pas distinguer les unes des autres. Si l'on voulait attribuer à l'aspect extérieur des spores de la valeur au point de vue de la distinction systématique, la plupart des soi-disant espèces de *Gleichenia* devraient être ramenées à une espèce unique, ou tout au plus à des variétés de celle-ci. Des nombreuses mesures que j'ai prises, il résulte en effet que, les spores étant placées le côté sphérique tourné vers le haut, leur grandeur, suivant les deux directions perpendiculaires *a* et *b* (fig. 3), est exprimée par les chiffres suivants:

Gleichenia rupestris. . . *a* = 0,053 mm. *b* = 0,042 mm.

„ *hecistophylla* *a* = 0,042 „ *b* = 0,031 „

„ *microphylla* . *a* = 0,047 „ *b* = 0,040 „

Gleichenia semivestita. . $a = 0,042$ mm. $b = 0,035$ mm.

„ *circinata* . . $a = 0,049$ „ $b = 0,040$ „

„ *dicarpa* . . . $a = 0,047$ „ $b = 0,035$ „

L'épaisseur de la paroi varie, en des points différents et chez les différentes spores, de 0,0011 à 0,0020 mm., tandis que les poutres elles-mêmes ont une épaisseur de 0,0035 à 0,0044 mm.

Les spores bilatérales du *Gleichenia flabellata*, au contraire, sont notablement plus petites. Lorsqu'elles sont couchées sur le côté, nous trouvons ici $a = 0,035$ et $b = 0,020$ mm. L'épaisseur de la paroi est également moindre, et les poutres ne mesurent, en moyenne, pas plus de 0,0022 mm. en section.

Si l'on compare ces dimensions avec celles que M. Kny (*Parkeriaceen*, p. 7) a trouvées pour différentes spores de Fougères, on peut dire que les spores radiaires des *Gleichenia* ont une grandeur moyenne. Elles sont à peu près de même dimension que celles de *Gymnogramme sulphurea*, de *Asplenium Nidus* et de *Phegopteris subincisa*, et plus grandes que celles de *Asplenium caudatum*; mais elles sont dépassées en grandeur par celles de *Ceratopteris thalictroides*, de *Aneimia hirta*, de *Ceterach officinarum* et de *Polypodium leiorhizon*. Les spores bilatérales de *Gleichenia flabellata*, au contraire, sont petites, plus petites que toutes celles qui viennent d'être nommées.

Germination de la spore et développement du prothalle.

Lorsque la spore saine et mûre des *Gleichenia* est semée, à une température convenable, sur la terre humide, puis maintenue à une humidité suffisante, de la manière qui a été décrite plus haut, p. 163, elle présente au bout de peu de jours, comme premiers phénomènes germinatifs, de remarquables changements intérieurs, longtemps avant que la paroi

ne s'ouvre. Ces phénomènes s'observent mieux dans le genre *Gleichenia* que chez d'autres Fougères, parce que la paroi de la spore y est parfaitement transparente. Extérieurement, les spores ne paraissent pas changer de forme; aussi bien, leur paroi solide ne semble guère susceptible de se gonfler dans l'eau, comme le prouvent déjà les réactions indiquées plus haut, p. 171. D'autant plus grands, en revanche, sont les changements du contenu. Celui-ci, de couleur jaune foncé avant la germination, prend peu à peu une teinte légèrement différente; le jaune devient un peu plus pâle et il s'y mêle une teinte verdâtre. Je puis renvoyer ici, comme je l'ai déjà fait p. 171 et 172, aux figures 2, 3, 14 et 15 de ma Note antérieure, *Arch. néerl.*, T. XIV, Pl. VIII. Les grosses boules de graisse, dont la spore est remplie avant la germination, paraissent se diviser en une multitude de globules plus petits, de sorte que l'aspect du contenu devient moins homogène, plus finement grenu. Si dans ce stade on fait éclater la spore par une douce pression, on voit se répandre dans le liquide ambiant une foule de petits globules incolores, entre lesquels se trouvent, en nombre plus ou moins considérable, des corpuscules verts, extrêmement menus, le plus souvent sphériques. Il s'est donc déjà formé de la chlorophylle, substance dont aucune trace ne s'apercevait avant la germination. Remarquons, de plus, que cette chlorophylle peut naître en présence d'une très faible quantité de lumière, car les changements en question s'opèrent, comme on le verra tout à l'heure, même quand les spores mûres se trouvent encore, sous les conditions indiquées, dans le sporange non ouvert. Cette formation précoce de chlorophylle a été observée également, par M. Kny (Pringsheim, *Jahrb. f. w. Bot.*, VIII, p. 3 et *Parkeriaceen*, p. 9), lors de la germination des spores de *Osmunda regalis* et de *Ceratopteris thalictroides*.

Pendant que se modifie ainsi la couleur du contenu de la spore, par suite de transformations chimiques dans le contenu protoplasmatique, on voit se produire aussi un important

changement dans le noyau cellulaire. Ce corps ovoïde perd ses contours nets, et souvent il semble peu à peu disparaître complètement, peut-être à cause de l'opacité croissante du contenu de la cellule. Lorsque les changements du noyau se laissent suivre quelque temps, ce noyau devenait polyédrique, avec prolongements filiformes ou pseudopodies, et avec plusieurs petits grains au centre (voir ma Note ci-dessus citée, fig. 7). Parfois, quoique rarement, j'ai observé dans le noyau changé deux nucléoles, et plus tard, dans ces spores, après contraction du contenu, deux noyaux, dont chacun était plus petit que le noyau primitif. Souvent aussi, comme nous le verrons plus loin, il s'opère déjà une segmentation dans la spore, avant que celle-ci ne s'ouvre.

Le contenu des spores devient maintenant de plus en plus verdâtre et finement grenu; les globules de graisse diminuent en quantité. Si, dans ce stade, les spores sont traitées par le chlorure de zinc iodé, on y découvre une multitude de granules d'amidon extrêmement petits, en forme de points noir bleuâtre, qui se trouvent surtout près du contour de la spore (voir ma Note précitée, fig. 6). Il est à présumer que cet amidon provient de la transformation des globules de graisse, à moins qu'on ne veuille admettre qu'une assimilation au moyen de chlorophylle ait déjà eu lieu dans la spore encore fermée.

Vers ce temps, c'est-à-dire environ 2 à 3 semaines après le semis des spores, commence aussi la modification dans la paroi, qui rend possible le développement ultérieur. Graduellement, au point de réunion des trois côtes des spores radiaires, les sommets des trois valves s'écartent un peu l'un de l'autre (ma Note fig. 3, 4, 5), et la même chose se produit au milieu de la côte unique chez les spores bilatérales du *Gleichenia flabellata* (ibid., fig. 15); dans les deux cas, l'écartement est dû à ce que la paroi rigide, incapable de s'étendre, ne peut embrasser plus longtemps le volume croissant du contenu et s'ouvre donc aux points les plus faibles,

dès l'origine prédestinés à ce rôle. Ainsi se forment deux ou trois valves, qui restent unies à la face sphérique de la spore et par suite entre elles, et qui ne s'étalent davantage qu'au fur et à mesure des besoins du prothalle en croissance. Rarement, comme cas anormal, on voit chez les spores radiaires deux côtes rester unies entre elles et une seule des valves devenir libre (ma Note, fig. 3).

La paroi sporique ouverte demeure encore longtemps adhérente au prothalle, même quand celui-ci a déjà formé des organes sexuels. Cette circonstance est souvent de grande utilité dans les recherches, en ce qu'elle permet de reconnaître sûrement, par la présence des poutres décrites ci-dessus (p. 169), la provenance des prothalles. Dans cet état, la paroi ne subit d'ailleurs aucun changement: elle ne participe pas plus à l'accroissement de la jeune plante, que ne le fait le tégument de la graine des Phanérogames, dont celle-ci se dépouille peu à peu lors de l'épanouissement des cotylédons. Nous n'avons donc pas à nous occuper davantage de cette vieille paroi, mais seulement du contenu de la spore en germination. Ce contenu se présente, à l'endroit où les valves divergent, comme une papille à contours nets, qui fait saillie en dehors de l'ouverture, et qui souvent est abondamment pourvue de grains de chlorophylle bien conformés. En faisant agir le chlorure de zinc iodé, on trouve que le contenu s'est entouré d'une paroi cellulosique très distincte. Cette nouvelle paroi, extrêmement mince, est directement appliquée contre la paroi primitive de la spore, sauf au point où les valves s'écartent: aussi, chez la spore vivante, qui vient de s'entr'ouvrir, on ne peut la reconnaître que sur la papille. Mais, lors du traitement par le susdit réactif de Schultze, outre que le contenu se contracte, cette nouvelle paroi est aussi détachée de la face interne de la paroi sporique, et devient visible comme un petit sac membraneux excessivement mince, coloré en bleu clair et enveloppant le contenu coloré en brun (voir ma Note, fig. 10, 11, 12). On voit que cette interprétation diffère

complètement de celle qui est ordinairement admise par rapport à la germination des spores de Fougères et dans laquelle la paroi de la première cellule du prothalle est supposée formée par l'endospore de la spore. J'ai toutefois observé les divers détails des premiers phénomènes germinatifs, tels qu'ils sont décrits dans ce qui précède et représentés dans les fig. 10, 11 et 12 citées, chez les différentes spores des *Gleichenia*, à parois entièrement transparentes, et ensuite j'ai retrouvé la même chose chez d'autres spores de Fougères, dont la paroi permettait de distinguer les changements survenus dans le contenu, entre autres chez les grosses spores du *Ceratopteris thalictroides*. Aussi, la manière dont je me représente la marche générale du développement, dans le premier stade du processus germinatif des Fougères, est-elle la suivante : „Ce n'est pas la couche interne de la paroi sporique primitive, couche habituellement nommée intine ou endospore, qui devient la paroi de la première cellule du prothalle ou du premier rhizoïde ; mais, du contenu protoplasmatique il se sépare, avant la déhiscence de la spore, une nouvelle paroi cellulosique, qui par suite de la turgescence de la cellule s'applique étroitement à la paroi interne de la spore. La formation de cette membrane cellulosique, aux dépens du protoplasma, a lieu de la manière habituelle, telle que l'ont décrite, en détail, Hofmeister, Strasburger et d'autres. La nouvelle paroi de cellulose grandit, comme d'ordinaire, par intussusception, et apparaît au dehors, après la déhiscence de la spore, comme paroi de la papille. Ses dimensions peuvent ensuite, dans certains cas, encore augmenter considérablement, ainsi qu'on le voit chez *Angiopteris* et *Marattia* (Lueresen, *Mitth. a. d. ges. Bot.*, I. 330. Jonkman, *Bot. Zeit.*, 1878, p. 136), où la première cellule du prothalle surpasse 5 à 10 fois, en grosseur, le contenu de la spore.

La description du processus germinatif des spores de Fougères, telle que la résumant les lignes précédentes, a déjà été donnée par moi en 1879, dans la *Bot. Zeitung*, T. XXXVII, 1879, p. 441 et suiv.) ainsi que, un peu plus détaillée et accom-

pagnée de figures. dans les *Verslagen en meded. d. Kon. Akad. van Wet.*, 2^{de} Reeks (T. XIV, p. 320) et dans les *Arch. néerl.* (T. XIV, p. 347). Dans ces communications, j'ai amplement exposé les raisons sur lesquelles se fondait ma manière de voir, et j'ai aussi admis la même marche de développement pour la germination d'autres spores de Fougères, en montrant que les descriptions faites de celle-ci, par divers observateurs, s'accordaient parfaitement avec mes vues.

Pour la justification de ces vues, accueillies avec empressement deux années plus tard par M. Sadebeck, dans son grand mémoire sur les Cryptogames vasculaires (Schenk, *Handbuch der Botanik* 1881, T. I, p. 235 et suiv.), je pourrais donc renvoyer aux articles qui viennent d'être cités, si ce n'était que des objections postérieures m'imposent l'obligation d'apporter ici de nouveaux arguments à l'appui de mon opinion.

En 1884, en effet, M. Leitgeb, récemment enlevé à la science, a publié un petit ouvrage (*Ueber Bau und Entwicklung der Sporenhäute und deren Verhalten bei der Keimung*, Grätz, 1884) où il décrivait d'une manière très détaillée la structure, la formation et les changements des parois de la spore chez les Hépatiques et les Mousses; il y faisait connaître en outre, au sujet des phénomènes analogues chez les Cryptogames vasculaires, différentes particularités inconciliables avec mes idées, déduites de l'étude des Gleicheniacées, sur l'origine de la paroi de la première cellule du prothalle ou du rhizoïde des Cryptogames. Aussi l'auteur concluait-il (*l. c.*, p. 102) que la paroi du tube germinatif est la continuation directe de l'intine existant déjà dans la spore mûre : en d'autres termes, qu'il ne se forme pas de paroi germinative propre.

M. Leitgeb part du fait, reconnu aussi par moi antérieurement, que dans les spores mûres de différentes Cryptogames la structure et la composition chimique de la paroi ne sont pas les mêmes. Chez quelques-unes (telles que *Osmunda*, *Ceratopteris*, *Gleichenia*), on ne rencontre qu'une exine différenciée

en plusieurs couches et cuticularisée, mais pas d'intine à réaction cellulosique; chez d'autres (par exemple, chez beaucoup de Polypodiacées), après l'exine il se forme une intine, composée de cellulose; enfin, dans un troisième groupe (Equisétacées, *Marsilia*, *Marrattia*), autour des deux parois qui viennent d'être nommées, on trouve encore une troisième membrane, la périspore ou épispore, appelée périnium par M. Strasburger.

Que dans le premier cas aucun doute ne peut subsister quant à la formation d'une nouvelle paroi de cellulose, lors de la germination, M. Leitgeb (*l. c.*, p. 86) l'accorde pleinement. Son objection ne concerne donc que les deux autres cas, où la spore possède déjà, avant l'apparition des phénomènes germinatifs extérieurs, une intine bleuissant au contact du chlorure de zinc iodé. Il pense que, vu l'extrême ténuité de l'intine, des couches éventuelles ne pourraient que très rarement y être aperçues, tandis qu'il serait tout aussi malaisé, dans le cas peu probable où l'ancienne paroi cellulosique se déchirerait nettement pour livrer passage à la membrane nouvelle, d'observer l'endroit de cette déchirure sur des coupes faites à travers les spores germées. Enfin, la preuve du fait serait encore beaucoup plus difficile à fournir, si (comme il est infiniment plus probable d'après toutes les analogies) le déchirement final de l'intine primaire était précédé d'une distension plus ou moins forte. Par contre, la membrane nouvelle se laisserait découvrir beaucoup plus facilement dans les cas où, après la formation du tube germinatif, la paroi externe de la spore se détache sans peine et peut même être enlevée en roulant la spore sous le couvre-objet. Or, aucune recherche n'ayant eu lieu dans cette direction, M. Leitgeb tient mon hypothèse pour non démontrée.

Ce qu'on m'oppose, ce ne sont pas, on le voit, des faits contraires à mon opinion, mais des difficultés, ou plutôt des présomptions que la chose serait difficile à constater. Je reconnais volontiers que, là où deux minces parois de cellulose

sont étroitement accolées, il est souvent malaisé de les distinguer l'une de l'autre; cette circonstance, toutefois, ainsi qu'il a déjà été dit dans ma première Note, ne saurait infirmer mes observations faites sur des préparations favorables. Leitgeb essaie bien de montrer, par la description détaillée de la germination de certaines Hépatiques, que lors de cette germination il ne se forme pas de nouvelle paroi; mais il est pourtant arrêté, chez *Corsinia* (l. c., p. 100), par un phénomène s'adaptant si parfaitement à mes vues que, — lui-même ne peut s'empêcher de le dire, — si l'on veut concevoir cette lamelle interne de l'intine comme une membrane propre, formée au moment de la germination, on a ici un cas réellement d'accord avec mon opinion. Il préfère néanmoins, — peut-être parce qu'il est difficile, même avec la plus parfaite bonne foi, de renoncer à une idée préconçue, — donner de ce cas une interprétation différente; ce qui l'y porte, c'est que parfois, mais non toujours, il a rencontré cette membrane cellulósique interne chez des spores n'ayant pas encore germé. Or, en cela précisément, je me crois autorisé à voir une confirmation de mes idées.

Outre les preuves tirées de mon étude des spores de *Gleichenia*, et l'interprétation des observations faites par différents botanistes sur d'autres spores de Cryptogames, preuves et interprétation déjà mentionnées dans ma Note antérieure et qu'il est donc inutile de reproduire, je présenterai encore, à ce sujet, les remarques suivantes.

Par la formation des spores une petite partie de la plante est individualisée et destinée, sous des conditions favorables et dans un délai plus ou moins long, à reproduire cette plante. A cet effet, le protoplasma vivant (ou, si l'on veut, la jeune cellule) s'enveloppe d'une membrane protectrice, d'abord constituée par de la cellulose, mais bientôt cuticularisée en totalité ou en partie, membrane appelée exine et qui, en beaucoup de cas, s'entoure encore d'un périnium, souvent de couleur foncée. A l'intérieur de ce tégument, abri contre les

influences nuisibles, se concentre alors la vie de la spore. Pendant quelque temps, de durée variable chez des espèces différentes, cette vie reste latente, c'est-à-dire que pendant quelque temps nous ne voyons aucun changement extérieur survenir à la spore mûre. Néanmoins, les fonctions vitales ne sont pas entièrement arrêtées. C'est un fait aujourd'hui bien connu que, chez les plantes en général, tant supérieures qu'inférieures, il n'existe pas, même en hiver, de repos absolu. Encore que le changement éprouvé soit faible en comparaison du développement énergique déterminé par la chaleur croissante du printemps, si faible que parfois il échappe à l'observation, on ne peut plus nier que les graines, les bourgeons et les bulbes ne soient le siège, même pendant la période dite de repos, de processus vitaux chimiques, à la suite desquels ils sont devenus autres au printemps qu'ils n'étaient à l'automne. Il en est de même pour les spores des Cryptogames; mais en général leurs changements, fussent-ils d'ailleurs visibles, ne se laissent pas observer, à cause de l'épaisseur et de l'opacité de la paroi. Dans quelques cas seulement, où cette paroi est transparente, comme chez *Gleichenia* et *Osmunda*, on peut constater des modifications dans le contenu et reconnaître qu'elles ne sont pas médiocres.

Un des premiers changements est la formation d'une paroi de cellulose à l'intérieur de la paroi existante, formation qui en certains cas est accompagnée ou bientôt suivie de division cellulaire dans la spore, tandis que dans d'autres cas elle en est indépendante. Il n'y a aucun doute que l'intine, ou paroi cellulosique interne, là où elle se rencontre, ne soit formée beaucoup plus tard que l'exine et le périnium. Tous les auteurs récents s'accordent à ce sujet, et M. Leitgeb, dans son opuscule, mentionne à cet égard des particularités intéressantes. C'est ainsi que, chez *Sphaerocarpus terrestris*, il vit (p. 21), après développement complet de l'exine et du périnium, apparaître l'intine comme une membrane appliquée aux inégalités de l'exine, mais lisse en dedans, et qui jusqu'à

la germination n'éprouva pas de changement ultérieur. En même temps que l'intine devenait visible, les noyaux avaient changé de place et s'étaient portés de la périphérie aux angles internes des spores. La formation de cette membrane doit donc indubitablement être considérée comme une des premières manifestations vitales de la spore. Elle cadre parfaitement avec ma manière de voir, à condition de ne pas oublier que la germination commence déjà avant qu'on voie apparaître au dehors la cellule du prothalle et celle du rhizoïde. Rappelons aussi le cas cité plus haut (décrit par Leitgeb, l. c., p. 100) du *Corsinia marchantioides*.

Après tout ce qui précède, je ne puis donc concéder à M. Leitgeb que lors de la germination il ne se formerait pas de paroi germinative propre; les divers exemples qu'il rapporte et les divers degrés de développement qu'il décrit me semblent se concilier parfaitement avec mon opinion, si l'on a égard aux grandes différences qui, chez des spores différentes, peuvent exister quant au moment de cuticularisation de l'exine et de naissance de l'intine, ou quant à l'épaisseur de celle-ci, et si l'on tient compte de l'activité plus ou moins grande, de la marche plus ou moins rapide du processus germinatif, dont le début se dérobe souvent à l'observation. Voici donc comment je me figure le cours du phénomène: Lors du développement de la spore il se forme une exine, d'abord composée de cellulose, plus tard divisée en plusieurs couches par différenciation ou par apposition, cuticularisée en tout ou en partie, et entourée ou non d'un périnium. Lorsque l'extérieur seul de l'exine est modifié chimiquement, la couche interne, qui se colore en bleu sous l'action du chlorure de zinc iodé, est appelée intine. A un moment variable, parfois longtemps avant l'apparition des phénomènes germinatifs extérieurs, le protoplasma de la spore donne naissance, comme première manifestation vitale, à une nouvelle membrane cellulosique extrêmement mince, qui peut s'accroître par intussusception et qui, lorsque la cellule rhi-

zoïdienne se montre au dehors, continue à envelopper celle-ci, sous forme de tube germinatif. Tant que la spore n'est pas encore ouverte, cette nouvelle membrane s'applique intimement, de tous les côtés, à la face interne de l'exine ou, respectivement, de l'intine. De cette dernière il est alors souvent impossible de la distinguer comme couche particulière. Après la rupture de la spore, cette distinction n'est possible que si la nouvelle membrane, aussi bien que l'intine, a une certaine épaisseur, comme chez *Corsinia*, par exemple. N'est-il donc pas probable qu'en beaucoup de cas, où un examen superficiel ferait croire que la partie interne non cuticularisée de la paroi sporique primitive entoure la première cellule du prothalle et du rhizoïde, cette enveloppe représente en réalité une paroi propre, née du plasma de la spore en germination? Sans doute, ce n'est là qu'une présomption; mais, d'après toutes les considérations ci-dessus exposées, je la juge plus acceptable que l'hypothèse suivant laquelle la paroi sporique primitive se rajeunirait, en quelque sorte, pour se transformer en la membrane délicate de la cellule germinative.

Revenons aux spores de *Gleichenia*, arrivées au stade germinatif, décrit plus haut, où la jeune plante apparaît comme une papille perçant la paroi sporique. A ce moment, une division cellulaire a généralement déjà eu lieu dans le contenu de la spore. En traitant celle-ci par le réactif de Schultze, on voit que le contenu protoplasmique contracté est partagé en deux; les deux parties, parfois pourvues chacune d'un noyau, sont séparées par une paroi de cellulose, perpendiculaire à l'axe d'accroissement ultérieur. (Voir ma note déjà citée, fig. 10 et 13). Dans quelques cas favorables, cette paroi de segmentation est même visible sans intervention du chlorure de zinc iodé; après l'emploi de ce réactif, toutefois, elle se montre distinctement comme une mince raie bleue, qui aux deux extrémités se rattache à la paroi cellulosique nouvellement formée, l'endospore des auteurs antérieurs. Une

pareille division cellulaire, opérée à l'intérieur de la spore, n'a d'ailleurs rien d'inattendu. M. Kny l'a déjà décrite pour *Ceratopteris* (*Die Parkeriaceen*, p. 9, Pl. I, fig. 3), M. Prantl pour *Trichomanes* et *Hymenophyllum* (*Die Hymenophyllaceen*, p. 41), et chez *Ceratopteris* j'ai vérifié les assertions de M. Kny. Des deux cellules ainsi formées, l'une devient la cellule initiale du prothalle, l'autre le premier rhizoïde; chacune d'elles a son mode de développement propre, comme on va le voir au Chapitre suivant.

Développement du prothalle.

Lorsque la première cellule à chlorophylle et le premier poil radiculaire sont apparus au dehors de la spore, le prothalle se développe d'abord avec une rapidité assez grande, quoique sensiblement inégale dans des circonstances différentes. En général, la cellule à chlorophylle croît plus rapidement que le poil radiculaire et forme, par quelques divisions successives, perpendiculaires à l'axe de l'accroissement, un filament de 4 ou 5, parfois de 10 à 12 cellules; dans la dernière de celles-ci il se produit alors des divisions dans des directions diverses, qui peu à peu donnent naissance soit à un prothalle plat ou en massue, soit à des ramifications. En même temps, on voit que le premier poil radiculaire n'a ordinairement qu'un accroissement médiocre et est bientôt dépassé en longueur par un second poil radiculaire et par les suivants, qui naissent de protubérances se formant sur la seconde ou la troisième cellule du prothalle et sur des cellules situées plus haut. Chacune de ces protubérances se développe bientôt, après avoir été séparée par une cloison de la cellule correspondante du prothalle, en un tube de couleur brunâtre, qui est 10 à 20 fois plus long que large. De pareils prothalles, jeunes et normaux, se trouvent représentés, par exemple,

pour *Gleichenia flabellata* dans les fig. 15 et 16,
 " " *rupestris* " la " 10,
 " " *hecistophylla* " les " 26—30.

Toutefois, même chez ces prothalles en grande partie normaux, les petites déviations ne manquent pas. Des deux exemplaires cités de *G. flabellata*, l'un (fig. 15), quoique ayant déjà un filament de cinq cellules et une extrémité claviforme de quatre cellules, ne montre encore qu'un seul poil radiculaire, relativement court; l'autre (fig. 16), au contraire, est encore entièrement filamenteux, mais possède, en outre du rhizoïde primaire, un poil radiculaire déjà développé, issu de la troisième cellule du prothalle, et un poil radiculaire jeune, issu de la quatrième cellule.

De même, on trouve chez *Gleichenia rupestris*, dans la fig. 10, un prothalle de quatre cellules, avec le poil radiculaire implanté sur la seconde de ces cellules; tandis qu'il y aurait aussi beaucoup d'exemples à donner d'un prothalle filamenteux de cinq cellules, avec un poil radiculaire unique formé dès la première division. Les figures 18, 19 et 20 nous montrent quelques proembryons un peu plus âgés, chez lesquels, après la formation d'un filament de 4 ou 5 cellules, les divisions ont déjà eu lieu dans d'autres directions, et qui fournissent des exemples de rhizoïdes issus plus haut et néanmoins plus longs que le premier poil radiculaire. Dans la fig. 19, deux poils radiculaires, de longueur à peu près égale, naissent directement du contenu de la spore. Quelque chose d'analogue se voit aussi dans la fig. 30. Des divisions cellulaires du contenu de la spore sont provenus deux rhizoïdes équivalents, dont il est difficile de décider lequel est le primaire; mais tous les deux restent courts, et de la seconde cellule du prothalle (la première qui, dans la figure, apparaît au dehors de la spore) est déjà né un troisième rhizoïde, que la figure représente seulement en partie. Viennent ensuite deux cellules un peu allongées, qui forment le filament, après quoi commence, dans la quatrième cellule du prothalle, la première

division dans une direction différente. De ce dernier phénomène (sur lequel nous reviendrons tout à l'heure) les prothalles de *G. hecistophylla* (fig. 26, 27 et 29), du reste normaux, nous donnent des exemples dès la troisième cellule.

Toutes ces différences, cependant, sont insignifiantes en regard des modifications considérables présentées par d'autres prothalles. Compare-t-on en effet, avec les formes qui viennent d'être décrites, les jeunes plantes fig. 31 et 32 de *G. hecistophylla*, fig. 37 et 38 de *G. rupestris* et fig. 36 de *G. dicarpa*, toutes dessinées sur le vivant, on aurait de la peine à croire qu'elles proviennent de la même espèce, si les valves de la spore, attachées aux prothalles et pourvues des poutres caractéristiques, ne levaient tous les doutes.

Toutes ces formes aberrantes me semblent pouvoir être ramenées à deux types, celui du prothalle épaissi en corps et celui d'une série de filaments d'égale valeur; l'un et l'autre types seraient dus au défaut, dès le début de la germination, de parallélisme dans les divisions cellulaires, ou, si l'on préfère, à une modification, se produisant aussitôt la germination commencée, dans la direction des nouvelles parois de segmentation: modification qui dans l'un des deux cas se répèterait indéfiniment, tandis que dans l'autre elle serait de courte durée. Ainsi, par exemple, le prothalle représenté dans la fig. 36 a probablement été formé de la manière suivante. D'abord, le contenu de la spore s'est divisé de la façon ordinaire par une cloison transversale *aa*, ce qui a donné naissance à la première cellule du prothalle et au rudiment du premier rhizoïde. Mais, au lieu de croître en longueur et de former un tube en se segmentant par un certain nombre de cloisons parallèles à *aa*, le rhizoïde s'allongeant simplement comme à l'ordinaire, ces deux cellules du prothalle se développèrent plus uniformément dans toutes les directions et se divisèrent d'abord chacune en deux cellules par des cloisons *bb* et *b'b'*, perpendiculaires à la cloison de segmentation précédente. Des cellules-quadrants ainsi obtenues, l'une devint le

premier rhizoïde; des autres, les deux supérieures se divisèrent par des cloisons *cc* et *c'c'*, dont la première, dirigée conformément au principe dit de la section rectangulaire (Sachs), forma la cellule *ccb*, qui peut être considérée comme la cellule apicale du prothalle. La seconde cloison *c'c'*, parallèle à *bb*, mais perpendiculaire à *aa*, forme deux autres cellules du prothalle, dont l'une, enfin, par expansion et par production de la nouvelle cloison *d*, donna naissance à un second rhizoïde.

Quant au second type, celui des filaments juxtaposés, tel que le représentent les fig. 31 et 32, 37 et 38, je m'en rends compte en admettant que, tout comme dans le cas précédent, la première division du contenu de la spore est suivie d'une seconde division dirigée perpendiculairement ou obliquement, mais se faisant un peu plus tard, après que les deux premières cellules (peut-être par défaut de lumière) se sont plus ou moins développées en forme de papilles, de sorte que les cellules--filles provenues de la seconde division ne se touchent plus. Chacune de ces deux parties distinctes du prothalle peut ensuite, par des divisions successives, parallèles entre elles, s'allonger en filament et former ses rhizoïdes propres. Il en résulte des configurations telles que celles des fig. 31 et 37.

Ordinairement, toutefois, l'un des deux filaments est beaucoup plus vigoureux et plus long que l'autre, asymétrie que nous retrouverons fréquemment aussi dans des stades postérieurs des prothalles de *Gleichenia*. Si maintenant, chez le filament le plus fort, le processus ci-dessus décrit se répète dans la seconde cellule, ou dans des cellules postérieures, nous obtenons trois filaments placés l'un à côté de l'autre, comme le montrent les fig. 32 et 38.

Les filaments peuvent être étroitement rapprochés et suivre une même direction, comme dans les fig. 31 et 32, ou bien diverger assez vite, comme dans les fig. 37 et 38. Constamment, toutefois, l'un des filaments prend le dessus sur les autres en vigueur de développement, de sorte qu'il n'est pas

rare que celui-ci finisse par rester seul en vie, et que, par suite, l'anomalie initiale du prothalle disparaisse à un âge plus avancé. Un passage à cet état de choses se voit déjà dans les fig. 37 et 38. Ainsi encore, j'ai trouvé des prothalles dont l'un des filaments avait déjà formé un sommet de quatre cellules, tandis que l'autre ne comptait que trois cellules, dont deux, probablement par défaut de lumière, étaient fortement allongées. Le cas est le même pour le prothalle épaissi en corps: chez lui aussi, la forme typique peut reparaitre plus tard, si finalement il se forme un filament, qui continue à s'accroître normalement.

Au reste, la production de branches latérales, composées de une ou plusieurs cellules qui d'abord se développent en papilles, n'est pas rare, même là où il se forme un filament normal sous tout autre rapport; des exemples en sont fournis par les fig. 26, 27 et 28, où la troisième cellule du filament montre, en *a*, le commencement d'une pareille branche latérale.

Revenons à la forme typique du prothalle. Après un nombre plus ou moins grand de divisions cellulaires parallèles entre elles, il se fait, dans la cellule terminale ou apicale du filament ainsi formé, une division suivant une direction perpendiculaire à la précédente, par conséquent suivant l'axe du filament ou parallèlement à cet axe. Il résulte de là que le filament s'élargit en massue au sommet, où il est composé de deux cellules (voir fig. 30).

Parfois, ces deux cellules filles sont de grandeur égale (fig. 15 et fig. 5) ou à peu près égale, et il peut alors, comme dans les exemples cités, se former un quadrant de cellules, lorsque chaque cellule fille s'est de nouveau divisée de la manière ordinaire, par section rectangulaire des parois successives. Mais ce sont là des exceptions. Ordinairement, les deux cellules filles en question sont de grandeur inégale et ont aussi un pouvoir reproducteur différent, de sorte que, dès l'abord, l'une d'elles se fait connaître comme cellule

apicale. Lorsque la paroi de segmentation qui les a formées se trouve dans l'axe du filament (fig. 22, 23, 29, 30), le sommet d'une des deux cellules s'étale davantage et occasionne l'asymétrie. Souvent, toutefois, l'inégalité résulte déjà de la situation de la paroi de segmentation, cette paroi étant parallèle à l'axe du filament ou faisant avec lui un angle aigu. On en voit des exemples dans les fig. 28, 37 et 39.

Après cette division, la cellule fille la plus grande ou à saillie la plus forte est bientôt divisée à son tour, par une cloison perpendiculaire à la précédente, et il se forme en conséquence une cellule apicale proprement dite. Ce stade est représenté dans les fig. 22, 23, 31 et 37.

Parfois, il s'opère alors en outre, dans la cellule située immédiatement au-dessous de celle dont il vient d'être parlé, une bipartition par une cloison passant par l'axe du filament. C'est ce que montrent la fig. 24, où le phénomène a eu lieu de bonne heure, et la fig. 5.

Lors du développement ultérieur du prothalle on voit se former, alternativement à droite et à gauche de la cellule du sommet, des parois anticlinales, qui font avec l'axe du prothalle des angles plus ou moins voisins de 45° , et sont donc successivement dirigées, en général, à angle droit l'une par rapport à l'autre. L'ensemble prend ainsi une forme en massue ou, si l'on veut, en spatule. Les cellules sont ordinairement situées dans un seul plan, c'est-à-dire que le prothalle, là où il s'étale à plat, n'est épais que d'une seule couche de cellules; il n'y a d'exception que pour les filaments qui commencent sous forme de papilles et se développent peu à peu en branches latérales, en tant que celles-ci ne sont pas libres, mais plus ou moins intimement unies avec la branche principale, comme dans les fig. 19, 25, 33 et 35 en *a*.

On peut se faire une idée nette de la formation successive des parois anticlinales, en comparant le réseau de ces parois chez des prothalles sains de la même espèce, mais d'âges différents. Il y a grand avantage, pour cette comparaison, à

soumettre les prothalles frais à un traitement préalable, de courte durée, par une forte lessive de potasse. Le contenu des cellules est alors en partie dessous, et leur ensemble devient par suite très transparent; les parois, au contraire, restent intactes et tranchent si nettement sur le contenu, qu'en général les parois plus anciennes se laissent immédiatement distinguer, par leur épaisseur un peu plus grande, des parois formées postérieurement. Comme exemples, je citerai pour *Gleichenia rupestris*, les fig. 18, 19, 20 et 21, qui représentent quatre stades consécutifs, et où les divisions successives sont indiquées par les chiffres 1, 2, 3, 4 etc., tandis que, en outre, les parois plus anciennes sont dessinées d'un trait un peu plus épais. Dans la fig. 18 on voit le passage à la forme plane, s'effectuant par les parois de segmentation obliques 1, 2 et 3, comme le montre aussi, avec de légères modifications, la fig. 23; mais il n'y a pas encore de division dans les segments séparés de la cellule apicale. Cette division n'a lieu que dans la fig. 19, dans la cellule formée par les parois 1, 2 et 3 (elle y est indiquée par la petite cloison *w*), et entretemps la cellule apicale s'est rajeunie par la paroi 4. Un stade un peu plus ancien est représenté dans la fig. 20, dans laquelle, à la vérité, la cellule apicale est encore limitée par les parois 3 et 4, mais où quelques divisions anticlinales et périclinales ont déjà eu lieu dans les cellules formées antérieurement. Cela est le cas à un degré encore plus avancé dans la fig. 21, où les divisions primaires sont, elles aussi, déjà plus nombreuses et où la cellule apicale est circonscrite par les parois 5 et 6.

Très régulière aussi est la division des cellules chez *Gleichenia circinata* dans les fig. 6, 7 et 8. Dans la fig. 6 on trouve cinq divisions perpendiculaires l'une à l'autre et quelques divisions secondaires, anticlinales et périclinales. La cellule apicale est formée par les parois 4 et 5. Le prothalle représenté fig. 7 montre exactement le même processus, dans un stade un peu plus avancé. La cellule apicale y est limitée par les parois

5 et 6, et le nombre des divisions secondaires s'est accru. Ces progrès sont encore plus accusés dans la fig. 8, où sept divisions successives ont déjà eu lieu. Une fois, savoir de 3 à 4, il s'est formé ici une paroi parallèle à la précédente. Dans ce segment on rencontre la première formation de cellules marginales, due à l'apparition de la paroi périclinale *r*.

Un autre exemple, relatif à *Gleichenia rupestris*, est donné par les fig. 39, 40, 41 et 42. Dans la fig. 39 on voit la partie supérieure d'un prothalle arrivé à peu près au même degré de développement que celui de la fig. 18, mais présentant déjà une couple de parois de segmentation secondaires. La fig. 40 montre la partie supérieure d'un prothalle un peu plus âgé et de forme plus spatulée, qui s'est développé assez symétriquement et dont la cellule apicale se trouve juste au milieu. Dans la fig. 41, au contraire, on a un prothalle d'apparence plus irrégulière, à cause des branches latérales appliquées à droite et à gauche contre la branche principale, mais dans lequel se laissent pourtant encore discerner, comme l'indiquent les chiffres inscrits sur la figure, les divisions primaires. La paroi de segmentation 5 de la cellule apicale n'est pas, comme d'ordinaire, perpendiculaire à la paroi précédente 4, mais parallèle à celle-ci. Le prothalle représenté dans la fig. 42 est déjà plus âgé, et il est plus difficile d'y suivre l'ordre des divisions successives. La cellule apicale *t* est encore reconnaissable, mais, par suite de la production de parois périclinales, il s'est déjà formé beaucoup de cellules marginales et le prothalle montre la transition à la forme en cœur. Ce prothalle a encore ceci de particulier, que la forme filamenteuse initiale fait défaut, parce que dès la seconde cellule il y a eu division dans une direction perpendiculaire à la division de la première cellule.

Citons enfin les fig. 33, 34 et 35, qui représentent trois prothalles de *Gleichenia hecistophylla*, mais seulement, en ce qui concerne les fig. 33 et 34, la partie située au-dessus du filament. De ces prothalles, celui de la fig. 33 est le plus jeune.

De l'extrémité du filament naît, outre la partie principale, une branche latérale composée de trois cellules, qui dans la figure se trouve en dessous et transparait vaguement. Dans l'extrémité claviforme de la branche primaire les divisions successives ont eu lieu dans l'ordre des chiffres inscrits, et il est à remarquer que, par suite du développement plus énergique d'une des moitiés (le côté gauche dans le dessin) la cellule apicale est placée latéralement; ce phénomène, qui d'après M. Bauke est général chez les Cyathéacées, se présente donc aussi parfois chez les Gleichéniacées. Le prothalle de la fig. 34 offre quelque chose d'analogue, mais à un degré moindre. Ce prothalle, un peu plus âgé que le précédent, a sa cellule apicale limitée par les parois de segmentation 6 et 7, et située (ainsi que celle du prothalle de la fig. 35, lequel est à peu près du même âge) dans l'inflexion par laquelle débute le passage à la forme en cœur. Dans l'un et l'autre prothalle sont aussi déjà formées plusieurs cellules marginales.

Lorsque les prothalles avancent en âge, ils acquièrent de plus en plus configuration en cœur, parce qu'au sommet le contour s'aplatit, puis s'infléchit graduellement, à mesure que les cellules placées latéralement s'accroissent plus rapidement que celles du sommet et forment ainsi, peu à peu, deux lobes saillants.

Il devient alors de plus en plus difficile, et finalement impossible, de déterminer exactement l'ordre de succession des divisions cellulaires; néanmoins, dans les prothalles normaux, formés symétriquement, on trouve une alternative régulière de parois anticlinales et périclinales, suivant le principe connu de la section rectangulaire, de sorte que le réseau cellulaire présente des séries d'ellipses et de paraboles confocales, conformément à la description donnée, pour d'autres prothalles de Fougères, par M. Sachs (*Arbeiten d. bot. Instituts in Würzburg*, II, Heft 1 et 2). Il est inutile d'insister sur ce point, qui a été traité ailleurs itérativement et d'une manière détaillée, et au sujet duquel les prothalles de *Gleichenia* ne me paraissent pas s'écarter de ceux d'autres Fougères plus connues.

D'ordinaire on admet que, lorsque le prothalle prend la forme en massue ou du moins la forme en cœur, la cellule apicale disparaît comme telle et est remplacée dans ses fonctions par des cellules marginales. Cette manière de voir n'est toutefois pas entièrement exacte, ainsi que M. Prantl (*Flora*, 1878, p. 531) l'a déjà remarqué à juste titre. Il est vrai que dans ce stade on ne trouve plus la cellule atténuée en pointe vers le milieu de l'expansion, et qui, située au sommet de l'organe, peut être considérée, à raison de la formation répétée de segments et d'une nouvelle cellule apicale, comme la cellule mère du tissu entier. Ici et au pourtour du sommet, aussi bien qu'au bord du prothalle, les cellules continuent à se diviser par la formation successive de parois anticlinales et périclinales; mais la cellule apicale ne se distingue plus par sa forme des autres cellules, qui constituent avec elle le méristème du prothalle, comme l'appelle M. Prantl. Elle se fait seulement remarquer plus ou moins nettement par ses dimensions moindres, vu que l'accroissement, comme l'a montré M. Sachs (*l. c.*, p. 92), est relativement le plus faible au point de végétation. Aussi voit-on d'une manière très frappante, chez les prothalles cordiformes de *Gleichenia*, les cellules du bord et celles qui les avoisinent immédiatement devenir peu à peu plus grandes, à partir du sommet (l'échancrure), des deux côtés de celui-ci; il en est de même lorsque, partant du sommet, on examine quant à leurs dimensions quelques séries de cellules dans la direction de l'axe (voir fig. 44). On trouve en outre, sur cet axe et des deux côtés, un grand nombre de divisions parallèles au plan du prothalle. Il en résulte une espèce de coussinet (pulvinule) épais de plusieurs couches de cellules, qui à droite et à gauche s'atténue et passe insensiblement aux deux ailes ou lobes membraneux, formés d'une couche cellulaire unique (fig. 44). Chez les prothalles âgés, ce coussinet, qui à sa limite n'est épais que de deux cellules, peut acquérir au milieu une épaisseur de 8 couches de cellules, laquelle s'étend en travers sur une surface

de 20 cellules, ou même davantage (voir la coupe fig. 84). Sur ce coussinet se forment, outre les organes sexuels (dont il sera parlé plus loin), un grand nombre de longs poils radiculaires ou rhizoïdes, le plus souvent unicellulaires, colorés en brun, raides, obliquement dressés et faisant avec la surface un angle de 45° en moyenne. Ces rhizoïdes, qui naissent, sous forme de papilles, des cellules superficielles, dont plus tard ils sont souvent séparés par une cloison transversale, sont plus nombreux chez *Gleichenia* que chez la plupart des autres Fougères, et ils s'y trouvent jusque tout près des archégones. Ils se voient surtout distinctement lorsque, sous un éclairage oblique des cultures, les prothalles se placent perpendiculairement aux rayons lumineux incidents; les rhizoïdes, dont l'héliotropisme est négatif, apparaissent alors comme autant de colonnes obliques, portant les prothalles.

Quand les prothalles se trouvent dans ce stade, on observe ordinairement, lors de l'accroissement ultérieur, des étranglements répétés; ceux-ci sont dus à ce que sur chacun des deux lobes ou ailes il se forme, une ou plusieurs fois, un nouveau point de végétation, où la croissance est plus lente qu'aux deux côtés, tandis qu'en même temps la surface se plisse ou s'ondule plus ou moins. Si les prothalles peuvent se développer librement, on constate en outre, surtout chez de grands individus, une hyponastie très distincte, par suite de laquelle les bords se redressent et le coussinet proémine de plus en plus à la face inférieure convexe. Par suite aussi, les rhizoïdes sont ordinairement d'autant plus longs qu'ils naissent plus haut. La fig. 43 éclaircira ce qui vient d'être dit.

Dans ce qui précède, j'ai esquissé la marche ordinaire du développement des prothalles des Gleichéniacées. En la comparant avec celle d'autres familles de Fougères, on trouvera de la similitude sous beaucoup de rapports, mais aussi, à d'autres égards, des différences plus ou moins notables. C'est ainsi que chez les Gleichéniacées, de même que chez la plupart des Polypodiacées et chez les Cyathéacées soumises à

l'examen, il est de règle qu'il se forme d'abord une rangée de cellules, qui plus tard s'élargit en massue au sommet; de cette partie élargie se forme ensuite le prothalle cordiforme, avec son coussinet ou pulvinule situé dans l'axe, le point de végétation étant placé, non pas obliquement, comme chez *Aneimia*, mais symétriquement, comme chez la plupart des Fougères. Quelques prothalles de Gleichéniacées présentent toutefois, dès le début, une forme épaissie en corps, analogue à celle qu'on rencontre chez les Osmondacées; sous ce rapport, les Gleichéniacées semblent donc montrer un passage des Polypodiacées aux Osmondacées.

Par contre, les *Gleichenia* n'ont pas au bord du prothalle les poils unicellulaires, nés d'excroissances en pupilles de quelques cellules marginales, tels qu'en présentent les prothalles étudiés de différentes familles, par exemple ceux de *Aneimia*, *Platycerium*, *Hemitelia*, *Aspidium*, etc.

Mais je juge inutile de m'étendre ici davantage sur ces différences plus ou moins grandes. Celui qui veut les connaître, pourra les trouver en comparant ma description détaillée de la génération sexuée des Gleichéniacées avec l'histoire du développement d'autres Fougères, tracée par différents auteurs. Il ne faudra toutefois pas perdre de vue que, comme l'a montré M. Prantl (*Bot. Zeit.*, 1879) et comme l'ont confirmé mes observations, la forme des prothalles ne dépend pas seulement de l'espèce de la plante, mais aussi des influences extérieures, de la lumière, de l'humidité, etc. M. Prantl va même jusqu'à prétendre qu'aucun organe végétal n'est, quant à sa forme extérieure, aussi dépendant des facteurs extérieurs, que le prothalle des Fougères. Pour avoir des données de comparaison suffisantes, on ne doit donc pas se borner à l'examen d'un petit nombre d'objets; il est nécessaire de démêler d'abord, par l'étude de spécimens ayant crû dans des conditions variées, la forme typique d'une espèce ou d'un groupe déterminés.

Lorsque les prothalles des Gleichéniacées sont parvenus au

degré de développement ci-dessus décrit, les organes sexuels s'y forment, ou s'y sont déjà formés : tous les deux, anthéridies et archégonas, sur le même prothalle, de sorte que celui-ci est généralement monoïque. Les anthéridies apparaissent les premières, et même assez tôt, — d'ordinaire avant que le prothalle n'ait pris la forme en cœur, — quoique moins tôt que cela n'a lieu, suivant M. Kny, chez les *Osmondacées*. Elles naissent en général à la face inférieure du prothalle, parfois aussi à la face supérieure, mais non pas au bord, comme chez *Osmunda*.

La formation de nouvelles anthéridies entre les anciennes, déjà adultes, se continue pendant longtemps, de même que sur les feuilles on voit apparaître de jeunes stomates dans l'intervalle des vieux. Il arrive ainsi, en maints cas, qu'une partie du coussinet, de même qu'une partie des deux lobes ou ailes du prothalle cordiforme, soit couverte d'anthéridies à divers états de développement. On les trouve aussi bien entre les nombreux rhizoïdes qu'au voisinage immédiat des archégonas et plus haut que ceux-ci.

Ces archégonas, qui eux aussi sont formés successivement, mais plus tard et en nombre beaucoup moindre que les anthéridies, se trouvent toujours à la face inférieure, et uniquement sur le coussinet, assez près de l'échancrure produite par les deux ailes du prothalle.

De la forme et du développement des anthéridies et des archégonas il sera traité dans les deux chapitres suivants.

Forme et développement des anthéridies.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, les anthéridies, sur les prothalles filamenteux et claviformes, naissent ordinairement au bord; sur les prothalles cordiformes, près de la base, entre les rhizoïdes et en partie aussi sur les ailes ou lobes latéraux : la plupart à la face inférieure, mais quelques-unes aussi à la

face supérieure. Elles ont toujours pour origine une cellule unique, située à l'extérieur. Cette cellule, richement pourvue de protoplasme à grains fins et de chlorophylle, se voûte sphériquement vers le dehors, et il s'y produit différentes divisions, dont la marche n'est pas facile à suivre, à cause de la forme courbe des parois filles.

Par des recherches répétées, faites aussi bien en comparant des anthéridies à divers états de développement (rendus plus transparents par l'action préalable de la potasse caustique) qu'en étudiant au microscope les changements successifs d'anthéridies vivantes et en voie de développement, placées dans la chambre humide, je suis arrivé à me représenter de la manière suivante leur mode de formation.

La cellule mère de l'anthéridie, dont il a été question plus haut, se divise d'abord, par une cloison ordinairement un peu inclinée sur la paroi qui la rattache aux autres cellules du prothalle, et que j'appellerai paroi de base, en deux cellules filles; de celles-ci, l'une, qui est limitée en partie par cette paroi de base, deviendra la cellule pédicellaire, l'autre sera la cellule mère du reste de l'anthéridie. Ce stade est représenté, pour *Gleichenia flabellata*, dans les fig. 50 et 51 et dans les fig. 69* et 69**, dont les deux dernières ont rapport à la même cellule *a*, observée, dans la première de ces deux figures, à l'état non divisé, dans la seconde, après la première division, c'est-à-dire, après la formation de la cellule pédicellaire *s*. Le même prothalle montrait en outre dans la cellule *b*, au voisinage immédiat de *a*, le même processus vu d'en haut. En comparant cette cellule *b* dans les deux figures, on aperçoit le changement qui a donné naissance à la cellule pédicellaire (dont les parois *p* et *q* sont visibles), tandis que la cellule *b* a pris plus d'ampleur et s'est rapprochée de la forme sphérique.

Ce mode de formation reçoit un nouvel éclaircissement de ce que j'ai observé et figuré, à cet égard, sur des prothalles de *Gleichenia rupestris*. C'est ainsi que la fig. 59*a* représente une

cellule vivante d'un tel prothalle, avec une accumulation de grains chlorophylliens et de protoplasme autour du grand noyau anguleux *k*, mais encore sans la moindre trace de nouvelle paroi; la fig. 59*b* montre la même cellule quelques heures plus tard, après que la cellule mère de l'anthéridie s'est séparée, par une paroi péricleinale, de la cellule du prothalle. Elle se trouve maintenant, en apparence, tout au milieu de cette dernière, qu'elle semble ne toucher qu'en un seul point *r*. Cet aspect doit toutefois être interprété de la même manière qu'on le fait pour les cellules stomatiques bien connues de l'*Aneimia*, et, de même que chez celles-ci, la coupe ou la vue en profil peut nous fournir l'explication. Compare-t-on, en effet, ces figures 59*a* et 59*b* avec l'image donnée par les fig. 51 et 57, on trouve que, lorsque la saillie en mamelon de la cellule du prothalle est séparée par une paroi parallèle à la surface, cette saillie, vue d'en haut, doit se présenter sous l'aspect ci-dessus décrit, et que, lorsque cette paroi de base se trouve dans le même plan que la paroi externe des cellules prothalliques environnantes, il doit sembler qu'un segment ait été coupé de la cellule en voie de division. C'est ce qu'on voit, entre autres, dans les fig. 60*a* et 60*b*, 62*a*, 63*a* et 63*b*.

Le stade suivant est celui de la formation de la cellule pédicellaire, qui, vue d'en haut, se présente, dans la fig. 59*c*, comme une paroi circonscrivant en partie la cellule anthéridienne proprement dite. Les fig. 61*a* et 61*b* montrent la même chose. Cette cellule pédicellaire, ainsi qu'il ressort surtout de la coupe, est tantôt plus grande, tantôt plus petite que le diamètre de l'anthéridie proprement dite, et de forme ici plus tabulaire, là plus cunéiforme, parfois même triangulaire sur la coupe (voir les fig. 48, 49, 51—56). De là vient l'aspect si divers de cette cellule, et même son invisibilité éventuelle quand l'anthéridie est vue par dessus, comme ce serait le cas, par exemple, si dans la fig. 68*a* l'œil était supposé placé dans le plan du papier.

La cellule pédiculaire formée, différentes divisions s'opèrent bientôt dans la cellule fille située plus extérieurement et qui entretemps est devenue plus sphéroïde. D'abord il y naît une paroi qui s'implante presque circulairement tant sur la paroi supérieure voûtée que sur la paroi inférieure plane, et qui partage la cellule dont il s'agit en une cellule intérieure plus ou moins infundibuliforme et en une cellule extérieure, à peu près annulaire; celle-ci est très souvent, mais non toujours, coupée transversalement par une membrane à direction plus ou moins radiaire. Au bout de très peu de temps, la cellule infundibuliforme se divise, par une paroi rattachée à la paroi annulaire et parallèle à la base, en deux parties, dont l'extérieure a la forme d'un dôme, l'intérieure celle d'un entonnoir. La jeune anthéridie consiste donc alors en une cellule annulaire *r*, une cellule en dôme *k* et une cellule centrale *c*, unie au prothalle par une cellule pédicellaire. Ce stade est représenté dans la fig. 58, dessinée sur le vivant, et où l'on voit qu'à ce degré de développement il existe encore dans toutes les cellules, aussi dans la cellule centrale, des grains de chlorophylle; ceux-ci, cependant, ont déjà subi quelques changements: ils sont devenus plus petits et ne sont plus distinctement amyli-fères, comme les cellules avoisinantes du prothalle. La fig. 68*b*, qui ne demande aucune nouvelle explication, vu que les lettres inscrites sur les figures indiquent les parois des différentes cellules, est également relative à ce stade. Il faut y rapporter encore les fig. 61*b*, 62*c* (et peut-être aussi 60*c*), qui montrent l'anthéridie vue d'en haut, et les fig. 47, 48 et 49, représentant l'anthéridie de *Gleichenia flabellata* vue de côté; à l'égard de ces dernières, toutefois, on ne doit pas oublier que la forme courbe des parois peut donner à l'image de l'un et de l'autre côté un aspect différent. Aussi est-il nécessaire, pour se faire une bonne idée de la structure de l'anthéridie, de comparer les images qu'on obtient d'un même objet — rendu suffisamment transparent par l'action préalable d'une dissolution concentrée de potasse — en mettant l'objectif au

point pour des profondeurs plus ou moins grandes. La dissimilitude de ces images ressort clairement, par exemple, des fig. 56 *a*, 56 *b* et 56 *c*, qui représentent une anthéridie un peu plus âgée, vue en haut, au milieu et en bas.

Après que, par la formation de la cellule annulaire et de la cellule en dôme, la cellule centrale s'est trouvée entourée de tous les côtés, ces différentes cellules continuent à croître, tandis que la matière colorante verte disparaît peu à peu; lorsque la turgescence augmente, comme c'est le cas ordinaire, l'allure des parois peut aussi être plus ou moins modifiée, bien que dans son ensemble l'anthéridie conserve à peu près la forme d'une sphère. Ensuite, des divisions ont encore lieu dans la cellule en dôme et dans la cellule centrale. La première se partage, par une cloison placée à peu près circulairement sur sa paroi extérieure voûtée, en une cellule pariétale supérieure et une cellule operculaire; la fig. 52, en *a* et *b*, et la fig. 53 donnent des exemples de cette segmentation. La cellule centrale, cellule mère de tous les spermatozoïdes que l'anthéridie produit, se remplit d'une grande quantité de protoplasma dense et opaque, qui fait fortement bomber ses parois; après cela, elle éprouve des divisions répétées. Comme résultat, on trouve d'abord 2 cellules filles, puis 4, 8, 16 et davantage. C'est ainsi que les fig. 61 *b* et 62 *c* nous montrent la cellule centrale commençant, avant la formation de la cellule operculaire, à se diviser en deux cellules filles; dans la fig. 60 *c*, il y a même déjà, à ce moment, commencement de division en quatre cellules. Dans la fig. 56 *b* on voit la cellule centrale divisée en quatre sur la coupe, et dans les fig. 62 *d*, 65, 66 et 67 des exemples de divisions postérieures, dont l'ordre de succession est indiqué par l'épaisseur des parois. L'aspect des anthéridies presque adultes, mais encore fermées, est alors tel que le montrent les fig. 34 et 54: toutes les cellules sont fortement turgescentes et l'anthéridie devient de plus en plus globuleuse. Finalement, la cellule operculaire cède, ce qui fournit aux spermatozoïdes, formés entretemps

dans la cellule centrale, une issue au dehors, si en outre, comme il arrive habituellement, la rupture de la cellule operculaire occasionne la résorption ou le détachement d'une partie de la paroi de la cellule centrale. Cette déhiscence des anthéridies et cette sortie des spermatozoïdes, je les ai fréquemment vues se produire chez les Gleichéniacées, de même que chez d'autres Fougères, lorsque l'anthéridie mûre venait en contact avec une goutte d'eau. En quelques minutes, l'absorption osmotique d'une notable quantité d'eau déterminait alors dans les cellules pariétales une forte turgescence, par suite de laquelle ces cellules changeaient de forme et devenaient, surtout au côté interne touchant à la cellule centrale, très convexes. L'anthéridie prenait la forme représentée dans la fig. 55, et bientôt, après l'ouverture de la cellule operculaire, le contenu de la cellule centrale, c'est-à-dire les spermatozoïdes, était expulsé. L'anthéridie ouverte et vidée présentait alors une forme semblable à celle de la fig. 47 *b*. La sortie des spermatozoïdes a ordinairement lieu de la manière suivante: ils passent un à un par l'ouverture et, arrivés au dehors, se déposent au voisinage immédiat de l'anthéridie; entre les passages successifs il s'écoule d'abord des fractions de seconde, plus tard une ou plusieurs secondes entières. Alors, seulement, que l'absorption osmotique d'eau se faisait avec une rapidité exceptionnelle, il s'établissait comme un courant continu de spermatozoïdes, qui toutefois, même dans ce cas, restaient parfaitement séparées les uns des autres.

Les spermatozoïdes devenus libres se présentaient comme de petites cellules, dans lesquelles on remarquait quantité de points obscurs; d'abord légèrement polyédriques (à cause du peu d'espace qu'ils avaient eu dans l'anthéridie), ils devenaient bientôt sphériques par l'absorption d'eau (voir fig. 70 *a* et *b*). Au bout de quelques minutes, un changement manifeste s'opérait dans le contenu; le spermatozoïde se montrait alors enroulé en spirale dans une vésicule mince et transparente (fig. 70 *c*, *d*), tandis que de temps en temps on

observait un mouvement rotatoire à l'intérieur du petit organe encore immobile. Enfin, $\frac{1}{4}$ d'heure à $\frac{1}{2}$ heure après qu'il avait quitté l'anthéridie, on voyait le spermatozoïde, d'abord lentement, puis avec une rapidité croissante, tourner sur lui-même et simultanément changer de place dans le liquide ambiant. A ce mouvement participait aussi la vésicule, qui se distendait de plus en plus (fig. 70 e), jusqu'à ce que finalement le spermatozoïde, délivré de cette enveloppe, apparaissait comme un petit organe conique pourvu d'un grand nombre de cils relativement longs (fig. 70 f—i), qui imprimaient à l'ensemble un mouvement, très rapide, de rotation et de translation. Quelques spermatozoïdes, non entièrement adultes probablement, n'atteignaient pas ce dernier stade, mais restaient immobiles sous la forme représentée dans la 70 k, et ne tardaient pas à mourir.

Forme et développement des archégones.

Lorsque les prothalles des Gleichéniaées ont acquis, de la manière décrite plus haut, la forme en cœur, lorsque le coussinet possède dans l'axe du prothalle une épaisseur de 3 ou 4 couches de cellules et que des deux côtés de ce coussinet, de même qu'à sa surface, il s'est formé une quantité d'anthéridies, on trouve ordinairement aussi, au sommet, les premières indications d'archégones; ceux-ci se développent successivement l'un à côté de l'autre, surtout dans la direction du méristème qui s'étend au sommet, très près du bord de l'échancrure du prothalle, à la face inférieure de celui-ci.

Chez les prothalles plus âgés, le coussinet a une largeur considérable et se compose d'un grand nombre de couches cellulaires, nombre qui diminue peu à peu vers la périphérie, sauf dans l'inflexion cordiforme, où le coussinet conserve jusque près de sa limite toute son épaisseur. A cet endroit, on voit une dense accumulation d'archégones, séparés par des

rangées peu nombreuses de cellules végétatives, parfois par une rangée unique, et d'âges différents. En effet, de même que cela est le cas pour les stomates des feuilles et pour les anthéridies des Fougères, de nouveaux archégones naissent continuellement entre les anciens, tant que le prothalle continue à croître. Cette structure du prothalle se reconnaît le mieux sur des coupes faites au microtome, après inclusion dans la paraffine, selon le précepte de M. Moll. La coloration par la safranine ou par le violet de gentiane augmente beaucoup la netteté des images et fait immédiatement distinguer les cellules encore jeunes et leurs noyaux.

La première indication de l'archégone consiste dans le changement d'une cellule de la face inférieure du prothalle, à l'endroit ci-dessus désigné. Dans cette cellule on voit une grande quantité de protoplasme très réfringent et un gros noyau, et la paroi aussi devient relativement épaisse (voir fig. 71). Par là, cette cellule se laisse déjà distinguer de ses voisines sur le prothalle vivant, mais mieux encore après un traitement par l'alcool, la potasse et l'acide acétique. La cellule en question se divise par une paroi parallèle à la surface du prothalle, et des deux cellules filles ainsi formées l'extérieure *a* (voir fig. 74) devient la cellule mère du col de l'archégone, l'intérieure *b* celle de la cellule centrale. La première devance l'autre en développement, et on la voit assez vite partagée par une paroi perpendiculaire à la surface du prothalle. La fig. 72 représente deux stades de ce processus chez *Gleichenia rupestris*, dans deux archégones se formant sur le même prothalle, très près l'un de l'autre. En *a* on voit le noyau de la cellule divisé, sans qu'il y ait encore la moindre apparence de la paroi; en *b* cette paroi est en partie formée par ce qu'on appelle la plaque cellulaire, qui en *c* se rattache à la paroi de la cellule mère, mais qui du côté opposé ne se laisse observer que jusqu'à la limite des noyaux. La division cellulaire paraît donc avoir lieu ici d'une manière analogue à celle que M. Treub a trouvée chez *Epipactis*, *Chrysanthemum*,

etc. (*Quelques recherches sur le rôle du noyau*, etc. Amsterdam, 1878), abstraction faite de la question, soulevée dans les derniers temps et résolue diversement, si cette „plaque” cellulaire est bien une plaque, et ne serait par plutôt un anneau.

Quand la division est achevée, les deux cellules filles présentent le même contenu que la première cellule mère du col, c'est-à-dire, un protoplasme brillant, très réfringent, à gros noyau et à paroi cellulaire assez épaisse. C'est ce qu'on voit par la fig. 73, qui représente ce stade dans l'état de vie, et par la fig. 75, qui le montre en coupe, après traitement par l'alcool, la potasse et l'acide acétique.

Dans chacune des deux cellules dont nous venons de parler, il s'opère bientôt une nouvelle division perpendiculaire à la surface du prothalle, de sorte que le jeune archégone, vu d'en haut, apparaît alors composé de quatre cellules formant un quadrant (voir fig. 76 et 78); les parties de celui-ci, devenues aussi grandes et parfois plus grandes que les cellules mères, sont, tout comme elles, pourvues de protoplasma opaque et fortement réfringent, ce qui donne même aux contours des parois une forme légèrement ondulée, déjà visible dans le stade de la fig. 73, mais encore plus distincte ici. Peu à peu l'ensemble de ces quatre cellules fait une plus forte saillie au-dessus de la surface du prothalle, croît en grandeur et s'arrondit aux côtés libres, par suite de la forte turgescence. En même temps, le contenu devient plus transparent et on reconnaît mieux les noyaux, situés très près du point de réunion des quatre cellules (fig. 78). On voit maintenant se dessiner aussi, distinctement (fig. 77), la cellule centrale sous-jacente, remplie de beaucoup de protoplasma grenu et d'un gros noyau, cellule qui primitivement était rendue à peu près invisible par le contenu opaque des cellules du col, situées au-dessus. Dans la fig. 76, par exemple, on n'aperçoit qu'avec peine une trace de la cellule centrale, aux angles de laquelle se rencontrent les limites des cellules qui entourent l'archégone.

Les quatre cellules en question forment les initiales des

quatre séries de cellules dont sera composé le col de l'archégone adulte. A cet effet, ces cellules se divisent presque simultanément, chacune à plusieurs reprises, dans une direction parallèle à la surface du prothalle, après quoi les cellules filles s'accroissent principalement dans le sens de la normale à cette surface. Cela ne se voit bien que sur des coupes faites à travers le prothalle, telles qu'en représentent les fig. 79, 80 et 81, ou lorsque les jeunes archégones situés sur la courbure de l'éminence en forme de coussinet viennent, dans des circonstances favorables, s'offrir précisément par leur côté à l'œil de l'observateur. La gradation du développement ressort des figures citées. C'est ainsi que la fig. 79 montre le stade où les quatre cellules du col se sont divisées une fois et où les cellules filles se sont déjà allongées dans la direction de l'axe de l'archégone, bien que la rangée inférieure soit encore partiellement recouverte par les cellules environnantes du prothalle *o*. Entre les cellules du col on voit transparaître vaguement la cellule centrale, prolongée en cône vers le haut, avec son contenu trouble. Un état un peu plus ancien est représenté dans la fig. 80. Ici les rangées du col consistent en trois cellules, à parois transversales dirigées un peu obliquement par rapport à celles des cellules environnantes du prothalle, lesquelles ont aussi subi des divisions répétées et forment maintenant le ventre de l'archégone, qui reste caché dans le tissu du prothalle. Très distincte aussi, dans cette coupe, est la cellule centrale terminée en pointe conique, cellule dont le contenu, après le traitement par l'alcool et la potasse, s'est contracté en forme de boudin. Un troisième stade se trouve dans la fig. 81, représentation d'un archégone plus âgé, mais pas encore adulte. Le col y est composé de rangées de quatre ou cinq cellules, et toutes ces cellules s'élèvent au-dessus de la surface du prothalle, par suite de l'accroissement des cellules ventrales. Les cellules inférieures des deux seules rangées que montre la coupe viennent de se diviser, l'une dans la même direction où ont

eu lieu les divisions antérieures, l'autre dans une direction perpendiculaire; je regarde cette dernière comme une petite anomalie, vu que les archégones adultes, dont j'ai examiné des centaines, ne contiennent ordinairement qu'un col d'une seule couche de cellules. On voit distinctement aussi le canal du col, déjà existant mais encore fermé, lequel canal résulte de l'écartement des séries de cellules dans l'axe du col, là où elles se touchent. Dans le canal on trouve de petites masses mucilagineuses ayant l'aspect de grumeaux de plasma, et en nombre ordinairement égal à celui des cellules composant la série qui limite le canal. Ces grumeaux se déplacent et parfois confluent entre eux. Dans la cellule centrale, le contenu dense et trouble est plus ou moins contracté.

Lorsque l'archégone est adulte, les quatre rangées de cellules du col s'éloignent progressivement l'une de l'autre au milieu, et une petite portion du mucilage qui se trouvait dans le canal en sort au moment où celui-ci s'ouvre. Ainsi est frayé aux spermatozoïdes un chemin convenable, humide, pour arriver à l'oosphère. Lors de la fécondation ou un peu après ce processus (au sujet duquel je n'entre dans aucun détail, ne l'ayant pas observé moi-même chez les *Gleichenia*), et pareillement lorsque la fécondation ne s'opère pas, les deux rangées supérieures des cellules du col se recourbent en dehors, en même temps qu'elles se séparent partiellement l'une de l'autre; il en résulte que dans ce stade le col se présente vu de côté, comme une ancre à quatre bras, vu d'en haut, comme une croix à bras égaux. Bientôt ces cellules meurent, elles se dessèchent, brunissent et finalement se détachent. Lorsque la fécondation n'a pas eu lieu, comme c'est le cas pour la grande majorité des archégones, le dépérissement et la coloration en brun ne restent pas bornés au col, mais l'oosphère avec son contenu et fréquemment aussi le ventre de l'archégone deviennent bruns, ce qui les fait immédiatement reconnaître à la loupe.

En cas de fécondation, le col se dessèche et brunit au bout

d'un temps plus ou moins long. Parfois il paraît se détacher, comme dans les fig. 85, 86 et 87 ; mais, par contre, en trouve aussi des états beaucoup plus anciens, tels par exemple que celui représenté fig. 91, où le col brun tient encore, bien qu'il se soit déjà formé une jeune plante avec racine et petite feuille. Constamment, toutefois, la cavité ventrale est fermée, après la fécondation, par l'affaissement des cellules inférieures du col, et alors commence, tant dans le ventre de l'archégone que dans l'oosphère elle-même, une phase de nouvelle croissance. Les cellules qui limitent l'oosphère se divisent itérativement, et ce n'est que maintenant qu'elles se différencient comme ventre de l'archégone, qui reste toujours caché dans le corps du prothalle et dont le développement marche d'abord du même pas que celui de l'oosphère. Ce phénomène se laisse bien voir surtout lorsque les coupes au microtome du prothalle préalablement durci sont examinées, après coloration par la safranine ou par le violet de gentiane, à un grossissement suffisant. J'ai en outre reconnu ainsi chez *Gleichenia* la particularité remarquable, déjà décrite pour *Vittaria* par M. Goebel (*Annales du jardin bot. de Buitenzorg*, vol. VII, p. 87), que sur un même prothalle deux archégonies peuvent être fécondés et par suite deux embryons se développer. La fig. 87, qui représente une partie de la coupe de *Gleichenia dicarpa*, obtenue au microtome après durcissement, en donne un exemple ; la coloration par la safranine y fait remarquer au premier coup d'œil les deux embryons placés l'un à côté de l'autre.

Les coupes faites de la manière indiquée montrent qu'après la fécondation l'oosphère, de même que chez d'autres Fougères, se divise d'abord en deux cellules filles, dont la paroi de séparation n'est pas située dans l'axe de l'archégone, mais un peu obliquement. Ces deux cellules filles se bisegmentent ensuite à leur tour, par de nouvelles cloisons perpendiculaires à la première. Ainsi se forme un quadrant, plus tard un octant, etc., et peu à peu l'embryon devient un corps globuleux, à petites cellules, dans lequel, comme le fait

voir la fig. 86, la cellule triangulaire du sommet de la racine est la première à se différencier nettement.

Pendant que tout cela se passe, le ventre de l'archégone, où l'embryon se trouve encore enfermé, a lui-même grandi considérablement. Les cellules dont il est composé possèdent de gros noyaux, une large quantité de protoplasma et des parois relativement minces. Elles se divisent plusieurs fois dans une direction normale à la surface du ventre, et une fois, en outre, parallèlement à cette surface; il en résulte, ce qui à ma connaissance n'a pas encore été observé chez d'autres archégonies de Fougères, que la paroi du ventre consiste en deux couches de cellules (voir fig. 85, 86 et 87), phénomène en rapport peut-être avec la longueur du temps pendant lequel l'embryon et le ventre de l'archégone restent dans le prothalle et sont nourris par lui. Au cours de son développement ultérieur, toutefois, l'embryon finit par perforer la paroi du ventre et le tissu du prothalle; les cellules desséchées de l'archégone et de son voisinage immédiat continuent pendant quelque temps à entourer la base de la racine et de la feuille, tandis que les sommets de ces organes, apparus à l'air libre, s'accroissent en directions opposées. A l'origine, l'un et l'autre sont encore nourris par la partie vivante du prothalle, avec lequel une partie de l'embryon conserve longtemps une union intime. Ce stade est représenté dans la fig. 91.

Finalement, la prothalle dépérit peu à peu et la jeune plante pourvoit alors elle-même à ses besoins. Sur la racine primaire naissent des racines latérales, et à côté de la feuille primaire, dont la durée de vie est limitée, il se forme successivement, quoique lentement, de petites feuilles un peu plus composées, ainsi que cela est le cas aussi chez d'autres Fougères. Je n'entre toutefois dans aucun détail à ce sujet, n'ayant pas l'intention, dans le présent travail, de décrire aussi la génération asexuée des Gleichéniacées.

J'ajouterai seulement une couple de remarques, faites à

l'occasion de l'examen des susdites coupes de la jeune plante, remarques relatives à la division des cellules aux points de végétation. En premier lieu, on trouve que le sommet croît par une cellule apicale triangulaire (voir fig. 88), dont se séparent des segments réguliers, qui ensuite se divisent, par des cloisons de segmentation perpendiculaires entre elles, en un nombre de cellules. Les segments successifs (indiqués par des chiffres dans la figure) sont ici faciles à reconnaître.

En second lieu, la coupe longitudinale menée par le sommet de la racine (fig. 89) nous apprend qu'ici, de même que chez d'autres Fougères, les parties nouvelles sont formées par une cellule apicale tétraédrique, continuellement rajeunie, qui sépare des segments latéraux et un segment apical, donnant naissance aux différentes parties de la racine et à sa coiffe. Ces segmentations cellulaires, d'ailleurs connues depuis longtemps et fréquemment décrites, ont de nouveau attiré l'attention dans les derniers temps, à la suite des observations de MM. van Tieghem et Douliot, publiées dans les *Ann. d. sc. nat.* 7^e Série, T. VIII, p. 382, observations qui ont conduit à un résultat différent de celui, généralement admis jusqu'ici, auquel étaient arrivés MM. Nägeli et Leitgeb. Ceux-ci avaient trouvé, en 1868, par une série de recherches, que les segments latéraux de la cellule apicale de la racine forment l'écorce, le cylindre central et l'épiderme, tandis que le segment apical de cette cellule n'engendrerait que la coiffe de la racine. MM. van Tieghem et Douliot, au contraire, après une étude non moins détaillée, affirment que, conformément à ce qui a lieu chez les Phanérogames, les trois segments latéraux de la cellule apicale ne fournissent que le cylindre central et l'écorce de la racine, de sorte que le segment externe produirait l'épiderme et la coiffe, laquelle serait donc à considérer comme une portion de l'épiderme. Mon étude de la jeune racine de *Gleichenia* me porte à conclure que, pour cette famille de Fougères, l'opinion de MM. Nägeli et Leitgeb doit être maintenue; c'est ce qui ressort, entre

autres, de la fig. 89, fidèlement dessinée d'après nature en ce qui concerne les dimensions et l'arrangement des cellules, et dans laquelle on peut suivre complètement, sans autre explication, la formation des cellules épidermiques aux dépens des segments latéraux de la cellule apicale.

En dernier lieu, je présenterai encore quelques remarques sur les :

Déviations dans le développement des prothalles.

Ordinairement le prothalle a atteint dans la forme en cœur, avec lobes plus ou moins incisés, son point culminant. Si, comme il a été décrit plus haut, les organes sexuels se sont développés tous les deux, l'oosphère d'un des archégones, fécondée par les spermatozoïdes mis en liberté, produit en un temps relativement court une jeune plante, à la vérité d'une structure encore très simple. Les autres archégones brunissent et meurent : des anthéridies qui à ce moment ne sont pas arrivées à maturité, quelques-unes continuent à se développer et s'ouvrent, mais, à cela près, le prothalle a cessé de croître, sa destination étant remplie ; le contenu des cellules du coussinet sert encore quelque temps à nourrir la jeune plante, puis le prothalle dépérit peu à peu, à mesure que se développe la seconde génération.

A cette marche normale des phénomènes il se présente toutefois, chez certains prothalles placés dans des conditions tout à fait semblables à celles des autres, des exceptions qui méritent d'être signalées.

D'abord, j'ai trouvé dans mes cultures, notamment dans celles du *Gleichenia circinata*, var. *microphylla*, et du *G. dicarpa*, au milieu des prothalles normaux, quelques spécimens où la fécondation paraissait ne pas s'opérer. Après avoir produit

un petit nombre d'anthéridies et d'archégonas aux endroits habituels, le prothalle continuait à croître avec luxuriance, de manière à atteindre un développement gigantesque, au moins dix fois plus considérable que celui des prothalles ordinaires. Les rhizoïdes de la face inférieure formaient une épaisse touffe de poils, mais les incisions du bord étaient moins nombreuses et moins profondes, et par suite la frisure du bord moins prononcée, que chez les prothalles normaux. Pendant toute une suite de mois ces prothalles stériles restaient verts et frais, sans éprouver de changement notable.

Une autre anomalie est la tendance à la dioecie, accompagnée d'un accroissement végétatif vigoureux, qui s'observe chez certains prothalles, les circonstances extérieures étant d'ailleurs les mêmes. On sait que chez beaucoup de Fougères, et aussi chez d'autres Cryptogames, dans un état d'appauvrissement, il ne se forme que des organes générateurs mâles. C'est ce que j'ai même vu chez des Algues et décrit dans mon Mémoire sur le *Sphaeroplea annulina*; mais ici le cas est tout différent. Chez les *Gleichenia*, il arrive que des prothalles vigoureusement développés produisent uniquement, ou presque uniquement, des archégonas. Il y a donc là un remarquable cas d'*apandrie*, phénomène qui, suivant M. de Bary (*Ueber Apogame Farne u. s. w.*, dans *Bot. Zeit.*, 1878. p. 449 et suiv.), n'avait pas encore été observé chez les Fougères. On en trouve un exemple dans la fig. 43, représentant d'après le vif un vieux prothalle, itérativement bilobé, de *Gleichenia rupestris*, qui possède sur le milieu de la face inférieure et vers le bas entre les nombreux rhizoïdes une quantité d'archégonas adultes, et en outre, plus haut, en *i*, plusieurs jeunes archégonas, mais qui sur toute sa surface ne laisse voir qu'une seule anthéridie, savoir vers le bas, sur un des lobes latéraux, en *anth.*

Plus remarquable encore est un autre cas, qui s'est présenté chez le *Gleichenia circinata* var. *microphylla*. Dans les cultures dont il a été question plus haut, et où de très grands pro-

thalles se trouvaient au milieu de prothalles plus petits et portant de jeunes plantes, j'en ai rencontré aussi où le coussinet était rempli d'archégonas, sans qu'une seule anthéridie se montrât à la vue. De ces nombreux archégonas, d'âge différent, aucun n'était fécondé. D'un pareil prothalle il a été fait au microtome, après inclusion dans la paraffine, suivant les indications de M. Moll, de nombreuses coupes, qui ensuite ont été colorées par la safranine. Soumis à un examen minutieux, les archégonas furent trouvés constitués tout à fait normalement, mais nulle part on ne put découvrir une oosphère fécondée, bien que le prothalle eût crû au milieu d'autres de la même espèce, richement pourvus d'anthéridies.

Enfin, j'ai observé chez *Gleichenia* une troisième déviation, extrêmement remarquable, que j'inclinerais à appeler une *prolifération générale*. Parmi les grands prothalles de *Gleichenia circinata*, var. *microphylla*, il y en avait un qui était partiellement mort, le dépérissement, comme il arrive d'ordinaire chez les prothalles de Fougères, ayant commencé à la base et s'étendant d'une cellule à l'autre, du centre à la circonférence. Or, des cellules du bord de la partie supérieure du prothalle, cellules encore vivantes et contenant de la chlorophylle, il était né une quantité de jeunes pousses ou prothalles secondaires, des formes les plus bizarres, les uns filamenteux, ramifiés ou non, d'autres plus claviformes, d'autres encore approchant de la forme en cœur. Sur ces prothalles se voyaient à l'extrémité des filaments, et aussi latéralement aux branches, des anthéridies dans toutes sortes d'états de développement, et il en était de même des prothalles, ordinairement un peu plus âgés, qui s'étaient plus étendus en lame. A la face inférieure, je trouvai sur ces prothalles de longs rhizoïdes, de la forme normale, mais peu ou point teints en brun. Chez ceux qui avaient déjà pris la forme en cœur, je découvris à l'endroit ordinaire (à la face inférieure, près de l'inflexion des deux ailes) quatre ou cinq archégonas.

Pour étudier ce phénomène de plus près, quelques exem-

plaires bien sains des grands prothalles de la même espèce furent placés dans de petits pots séparés, de telle sorte que leur base, enfoncée dans la terre, fût lésée et commençât à dépérir. De cette manière je réussis à faire naître, ici également, sur les bords encore sains, des prothalles secondaires. Je constatai même que, dans ces conditions, chaque cellule marginale vivante peut se développer en un semblable prothalle. Il s'agit donc ici d'une multiplication purement végétative de plantes sexuées.

Compulse-t-on la littérature cryptogamique, on trouve que ce phénomène n'est pas isolé. Il arrive souvent que des cellules marginales, au sommet d'un prothalle plat ou cordiforme, se développent en un tube ou en une nouvelle lame, qui alors porte fréquemment des anthéridies. Nos figures 45 et 46 montrent un commencement du processus chez *Gleichenia flabellata*. Il y a déjà bien des années, en étudiant la germination des Osmondacées, j'ai vu plus d'une fois leurs prothalles claviformes et assez grands en produire au sommet de nouveaux, présentant la même forme; ces prothalles secondaires, tout comme les primaires, portaient sur leurs bords de nombreuses anthéridies, et restaient en vie même après la mort de celles-ci. Le phénomène a aussi été décrit par M. Luerksen, dans son Mémoire sur les Osmondacées (Schenk u. Luerksen, *Mitth. d. Botanik*, I, p. 469).

Pour le *Gymnogramme*, M. Hofmeister (*Vergleich. Unters.*, Tab. XVII, fig. 35) mentionne quelque chose d'analogie. On peut y rapporter également ce que M. Pedersen a décrit et représenté (dans Schenk und Luerksen, *Mitth. d. Botanik.*, II, p. 130, Taf. VIII, fig. 35) pour l'*Aspidium Filix mas*, dont un prothalle plat, pourvu d'anthéridies, avait donné naissance à un filament avec anthéridie et à un prothalle secondaire claviforme. Ce qui se rapproche toutefois le plus du phénomène tel que je l'ai décrit, ce sont les formes anormales de prothalles secondaires obtenues par M. De Bary chez *Pteris cretica albo-lineata*, et dont quelques-unes sont représentées

dans les fig. 11—16, Pl. XIV, de son Mémoire, déjà cité, sur l'Apogamie (*Bot. Zeit.*, 1878). La description qu'il en donne s'applique aussi, en grande partie, aux cas observés par moi. M. de Bary dit, entre autres, p. 446:

„Die meisten dieser secundären Bildungen — entstehen „sehr oft durch Auswachsen einzelner Zellen des Randes „oder auch der Fläche zu einer fadenförmigen Zellreihe, „welche sich dann zum flachen Körper weiterbildet; oder „aber sie gehen hervor aus dem Auswachsen eines grösseren, „vielzelligen Randabschnittes, und sitzen dann dem Mutter- „prothallium mit breiter Basis an. Die Form welche diese „Körper annehmen, ist ungemein mannichfaltig. Die einen „bleiben schmal, relativ wenigzellig, einschichtig, den männ- „lichen primären Zwergprothallien ähnlich; andere erhalten „an ihrem freien Rande eine typische und typisch wachsende „Herzbucht und schliesslich die Gesamtform und Structur „regelmässig gewachsener primärer. Zwischen diesen beiden „Formen kommen alle erdenklichen intermediären vor, in- „sonderheit viele mit unregelmässig wachsender und gestal- „teter, oft nur angedeuteter Herzbucht und unterhalb dieser „gelegenen mehrschichtigem Mittelstreif. Die fehlgeschlagenen Prothallien” — c'est ainsi que M. de Bary appelle ces formes à excroissances particulières — „sind in der in Rede stehenden „Beziehung besonders productiv. Wo die Auszweigungen im „Zusammenhang geblieben sind, kann man ihrer an einem „jener Individuen oft Dutzende finden.” etc.

J'ai observé exactement la même chose chez les prothalles proliférants de *Gleichenia*. Sous un rapport, toutefois, les deux cas diffèrent. Les prothalles de *Pteris cretica*, aussi bien les secondaires que les primaires, produisent de jeunes feuilles et de jeunes racines de la seconde génération sans le concours d'organes sexuels, comme simples pousses, et sont donc des Fougères apogames. Aussi M. de Bary n'a-t-il trouvé sur aucun prothalle secondaire des archégones, ni même des rudiments d'archégones. Sur les prothalles secondaires de

Gleichenia, au contraire, j'ai rencontré quatre ou cinq archégonies bien développés, mais aucune trace de pousse apogame. Le phénomène que j'ai observé n'est donc pas une apogamie ; c'est, comme il a été dit plus haut, une multiplication végétative de la génération sexuée, comparable à la multiplication par bourgeons ou bulbes de Phanérogames ordinairement fructifères.

A ce phénomène se rattachent aussi les remarquables déviations rencontrées par M. Goebel chez *Vittaria* et chez *Hymenophyllum* et décrites dans le Mémoire qu'il a publié, en 1887, (dans : Treub, *Annales du Jardin botanique de Buitenzorg* Vol. VII, 1^{ère} Part., p. 78 et 99 et suiv.). M. Goebel a vu, aux bords des prothalles, des bulbilles fixés sur des stérigmes, c'est-à-dire sur des cellules marginales de forme particulière ; ces bulbilles se détachent de leur support et peuvent ensuite germer, autrement dit, émettre des poils radiculaires, s'agrandir par multiplication cellulaire et former des lames, sur lesquelles apparaissent des anthéridies et des archégonies. Chez d'autres Ptéridophytes, on trouve de petits tubercules à la base des prothalles, tubercules dont peuvent naître de nouveaux prothalles avec anthéridies et archégonies, tels que M. Goebel les a récemment décrits pour *Anogramme chaerophylla* et *A. leptophylla*, dans le 1^{er} fascicule de la nouvelle série du journal *Flora*, publié sous sa direction. Mentionnons encore les singuliers petits tubercules découverts par M. Treub sur le *Lycopodium Salakense* (*Annales du Jardin bot. de Buitenzorg*, Vol. VII, p. 411) et d'où naquirent une quantité de branches prothalliques.

De tous ces exemples il ressort, fait déjà remarqué par d'autres dans les derniers temps, que la génération sexuée n'est pas exclusivement un état produisant les organes sexuels, mais qu'elle constitue dans la vie de la plante une forme propre, une forme de jeunesse, susceptible d'être modifiée à un haut degré par les circonstances extérieures et

pouvant, en rapport avec cette propriété, se multiplier de différentes manières.

Résultats.

Les recherches exposées dans les pages précédentes ont conduit aux résultats suivants :

L'obtention de jeunes plantes au moyen des spores est, pour le genre *Gleichenia*, difficile et pénible ; elle réussit cependant pour certaines espèces, telles que *Gl. rupestris*, *dicarpa*, *hecistophylla*, *circinata* var. *semi-vestita* et *circinata microphylla*, tandis que chez *Gl. flabellata* et *Mendelli*, au contraire, le dépérissement survint après les stades germinatifs et la formation d'organes sexuels.

Pour le succès, il est nécessaire que les spores soient mûres et dans un état parfaitement sain (à constater au microscope), et que les cultures soient continuellement nettoyées et débarrassées d'organismes inférieurs, tels que Nostocs, Diatomées, filaments mucédinéens et protonémas de mousses. Même dans les conditions les plus favorables, la croissance, après le premier stade germinatif, est extrêmement lente. Il faut plusieurs mois pour obtenir de petites plantes mesurant une couple de centimètres.

Les spores de presque toutes les espèces de *Gleichenia* étudiées sont radiaires et de grosseur moyenne. Leur diamètre le plus long varie de 0,042 à 0,053 mm., le plus court de 0,031 à 0,042 mm. Seules les spores de *Gl. flabellata* sont bilatérales et plus petites que toutes les autres (0^{mm},035 en long 0^{mm},020 en travers).

La paroi des spores est incolore, transparente, sans verrues ni épaississements réticulaires ; mais chez les spores radiaires elle contient trois, chez les spores bilatérales deux larges et épaisses poutres, qui dans le premier cas unissent presque les bases

des trois côtes, tandis que dans le second cas elles sont parallèles à la côte unique. La paroi est composée de trois couches, une mince épispore, une épaisse exospore (ou exine) et une très mince endospore (intine), qui se forme la dernière. Aucune des trois couches ne donne avec le chlorure de zinc iodé la réaction de la cellulose. Le contenu de la spore, à l'état mûr, est de couleur jaune foncé, opaque, très réfringent, composé d'une épaisse masse de protoplasma et de quelques globules de graisse (?). Immédiatement au-dessous du point de réunion des trois côtes des spores radiaires, ou au-dessous du milieu de la côte unique des spores bilatérales, se trouve un gros noyau rond, avec nucléole.

Les premiers phénomènes visibles de la germination consistent en un changement de couleur du contenu de la spore, lequel verdit de plus en plus par suite de la formation de chlorophylle (même quand les spores sont encore renfermées dans le sporange et germent donc dans une obscurité presque complète). Le noyau de la cellule change de forme et commence à se segmenter. Dans la spore, surtout au voisinage du noyau et près de la périphérie, il se forme une quantité de très petits grains d'amidon. Bientôt la spore contient deux cellules filles, pourvues chacune d'un noyau et d'une paroi cellulosique propre, comme l'atteste la réaction avec le chlorure de zinc iodé.

Vers ce temps, la paroi de la spore s'est ouverte par l'écartement des trois côtes de la spore radiaire ou des deux moitiés de la côte unique de la spore bilatérale, et à travers cette ouverture apparaît, comme une papille, la paroi nouvellement formée de la jeune plante en germination. La paroi ouverte de la spore reste ordinairement encore longtemps attachée au prothalle, pendant que celui-ci continue à croître.

Cette interprétation du premier processus germinatif, différente de celle qui régnait antérieurement (et suivant laquelle la paroi de la papille serait formée aux dépens de l'endospore), a été donnée par moi en 1879 (*Bot. Zeit.*, 1879,

p. 541, et ailleurs). Elle a été adoptée par M. Sadebeck et par d'autres botanistes, mais son applicabilité à la germination d'autres spores de Cryptogames a été contestée, en 1884, par M. Leitgeb. Les arguments de cet auteur ne m'ont toutefois pas convaincu. Plus haut, p. 179—185, se trouvent les raisons qui me font persister dans ma manière de voir, ainsi qu'un exposé plus complet de celle-ci.

Le jeune prothalle croît d'abord avec assez de rapidité, rapidité plus grande pour la cellule à chlorophylle que pour le poil radiculaire.

En général il se forme, par des segmentations répétées, parallèles entre elles et perpendiculaires à la direction de l'accroissement en longueur, une série de 4—12 cellules, tandis qu'à côté du poil radiculaire primaire, qui souvent s'allonge peu, quelques rhizoïdes à croissance rapide naissent des 2^e et 3^e cellules du prothalle, ou de cellules encore plus hautes.

Fréquemment, toutefois, il se produit aussi des formes anormales, dont quelques-unes ont été décrites p. 186 et suiv. Celles-ci se laissent ramener à deux types, celui du prothalle épaissi en corps et celui d'une série de filaments équivalents.

Ensuite il s'opère dans la cellule supérieure une division dont la direction est perpendiculaire à celle de la division immédiatement précédente, après quoi le prothalle, par des divisions successives suivant le principe de la section perpendiculaire des parois (Sachs), prend peu à peu la forme en massue. L'une des cellules se comporte alors comme cellule apicale, séparant des segments et formant ainsi des parois anticlines.

De la forme en massue naît peu à peu, attendu qu'au point végétatif l'accroissement est relativement le plus faible, le prothalle cordiforme, général chez les Fougères. Pendant ce changement, la cellule apicale, ainsi que M. Prantl l'a montré à bon droit, ne disparaît pas; elle cesse seulement d'être immédiatement reconnaissable à sa forme pointue.

Dans l'axe du prothalle cordiforme se constitue en même temps, par des divisions cellulaires parallèles au plan du

prothalle, ce qu'on appelle le coussinet; celui-ci, qui à sa limite n'a qu'une épaisseur de 2 assises cellulaires, mais en compte jusqu'à 8 en son milieu chez les prothalles âgés, s'étend sur une surface de 20 cellules et même davantage.

Ce coussinet porte à la face inférieure un grand nombre de rhizoïdes raides, le plus souvent colorés en brun.

Le prothalle continuant à se développer, de nouveaux points végétatifs, à croissance plus lente, apparaissent fréquemment dans les lobes latéraux ou ailes; il en résulte des échancrures répétées, souvent accompagnées d'hyponastie, d'où redressement des bords. Les rhizoïdes insérés sur le coussinet deviennent alors d'autant plus longs que leur origine se trouve plus haut.

Les anthéridies se forment d'assez bonne heure: chez les prothalles filamenteux, le plus souvent au sommet; chez les claviformes, en partie au bord et à la face inférieure près de la base entre les rhizoïdes, ainsi que sur le coussinet et aux lobes, parfois aussi, en petit nombre, à la face supérieure du prothalle, mais non au bord. Elles peuvent être très nombreuses, et souvent de jeunes anthéridies se montrent entre d'autres, de même que, sur les feuilles, on trouve de jeunes stomates entre les stomates plus âgés.

L'examen comparé d'anthéridies à divers stades de développement et l'étude microscopique de l'anthéridie vivante, en voie d'accroissement, ont appris ce qui suit:

La cellule mère de l'anthéridie, toujours située à la surface du prothalle, se partage par une cloison basilaire en deux cellules, dont l'inférieure continue à fonctionner comme cellule pédicellaire, tandis que l'autre se porte plus en dehors et ne tarde pas à se diviser elle-même en une cellule intérieure plus ou moins infondibuliforme et une extérieure à peu près annulaire. Bientôt après, la cellule infondibuliforme est partagée, par une cloison parallèle à la base de l'anthéridie, en une portion extérieure, ayant la forme d'un dôme, et une portion intérieure, infondibuliforme. Cette dernière est la cellule centrale, dans laquelle se constituent, par des segmenta-

tions répétées du contenu, les cellules mères des spermatozoïdes.

A l'état de maturité, l'anthéridie s'ouvre de la manière ordinaire: l'eau absorbée osmotiquement fait gonfler les cellules pariétales et par suite rétrécir l'espace intérieur, de sorte que, après écartement de la cellule operculaire, les spermatozoïdes sont expulsés.

Les archégones n'apparaissent d'ordinaire que lorsque le prothalle a acquis la forme en cœur et que le coussinet est déjà formé de 3 ou 4 assises cellulaires. Sur les prothalles relativement jeunes, ils se montrent en nombre restreint, le plus et en premier lieu près du sommet du méristème, c'est-à-dire près du bord de l'échancrure et à la face inférieure du prothalle. Sur les prothalles plus âgés, on peut toutefois trouver parfois, chez les plantes en question, un grand nombre d'archégones très rapprochés et d'âges différents.

La forme de l'archégone est chez les *Gleichenia*, de même que dans d'autres familles de Fougères, celle d'une bouteille. Le col, composé de quatre séries 5- ou 6-cellulaires, disposées en croix, fait entièrement saillie à l'extérieur, tandis que le ventre, qui contient l'oosphère, est caché dans le tissu du prothalle.

L'archégone procède d'une cellule placée extérieurement, à la face inférieure du prothalle, laquelle cellule se partage par une cloison péricline en deux cellules filles, dont l'extérieure est la cellule mère du col, l'intérieure celle de la cellule centrale. La première, dont le développement devance bientôt celui de l'autre, se divise, par deux cloisons anticlines perpendiculaires entre elles, en un quadrant de quatre cellules superficielles, qui sont les initiales des quatre séries cellulaires du col et s'accroissent vers le dehors.

La cellule centrale s'allonge en cône vers le haut et produit au sommet, par bipartition, la cellule de canal du col. Celle-ci pénètre en forme de coin entre les quatre séries

cellulaires du col, lesquelles par suite s'écartent un peu l'une de l'autre dans l'axe du col, tout en restant unies vers le haut.

Simultanément, les cellules qui entourent la cellule centrale commencent à s'accroître et à se segmenter, ce qui donne lieu à la formation du ventre de l'archégone et au relèvement de la cellule fille inférieure de la cellule centrale, laquelle cellule fille, maintenant devenue l'oosphère, est portée près de la surface du prothalle.

A la maturation de l'archégone, les parois de la cellule de canal du col entrent en diffluence, et le canal se remplit de leurs restes à l'état de petites masses mucilagineuses; les cellules du col divergent vers le haut, en forme de bras d'ancre, et par le canal du col, maintenant ouvert, les spermatozoïdes peuvent se frayer un passage jusqu'à l'oosphère.

Après la fécondation, le col meurt jusqu'aux cellules inférieures, qui se ferment autour de l'oosphère, avec laquelle, de même que la paroi ventrale de l'archégone, elles continuent longtemps à croître. L'oosphère elle-même se segmente à différentes reprises par des cloisons perpendiculaires l'une à l'autre, et devient ainsi l'embryon pluricellulaire, dans lequel se différencie bientôt la cellule apicale triangulaire.

La paroi du ventre de l'archégone, par suite probablement de la lenteur de l'accroissement chez les Gleichéniacées, acquiert une épaisseur de deux assises cellulaires.

Chez les *Gleichenia*, il arrive parfois que sur le même prothalle deux oosphères voisines soient fécondées et se développent jusqu'à l'état d'embryon.

Plus tard, l'embryon perfore le ventre de l'archégone, auquel est encore fixé le col bruni, et la première racine ainsi que la première petite feuille de la jeune Fougère deviennent libres.

Au cours de l'accroissement de la racine, plus lent que celui de la feuille, les cellules épidermiques procèdent des segments latéraux de la cellule apicale, conformément à l'opinion de MM. Nägeli et Leitgeb, et non, comme MM. van

Tieghem et Douliot l'ont montré pour beaucoup d'autres plantes, du segment terminal de cette cellule apicale.

Dans le développement des prothalles des Gleichéniacées il se présente parfois de remarquables déviations, telles que :

1°. Accroissement et segmentation prolongés des cellules végétatives du prothalle, de sorte que celui-ci atteint une taille gigantesque, sans formation d'anthéridies ni d'archégonés.

2°. Tendance à la diécie, consistant dans la formation de nombreux archégonés sur de grands prothalles bien développés, qui sont entièrement dépourvus d'anthéridies ou n'en portent tout au plus qu'une seule; c'est un exemple d'apantrie, phénomène non encore observé, suivant M. de Bary, chez les Fougères.

3°. Prolifération générale, c'est-à-dire, formation de nombreux prothalles secondaires et tertiaires avec anthéridies et archégonés, naissant de quelques cellules ou groupes de cellules, au bord de vieux prothalles en voie de dépérissement à la base.

EXPLICATION DES FIGURES.

(PLANCHES IV—X).

- Fig. 1. *Gleichenia circinata*. Spore mûre, non germée. 300/1.
„ 2. *Gleichenia circinata*. Spore en germination, dont les valves viennent de s'ouvrir. a noyau cellulaire. 300/1.
„ 3. *Gleichenia circinata*. Contour d'une spore vue de côté, dans une direction perpendiculaire à celle des deux figures précédentes. 300/1.
„ 4. *Gleichenia circinata*. Jeune prothalle, composé dès l'origine de deux rangées de cellules, avec trois divisions perpendiculaires successives et formation d'une cellule apicale t. 250/1.

- Fig. 5. *Gleichenia circinata*. Jeune prothalle tubuleux: division parallèle à l'axe du tube dans la 2^e cellule de celui-ci. Deux divisions perpendiculaires et formation d'une cellule apicale. 200/1.
- „ 6. *Gleichenia circinata*. Prothalle claviforme régulier. Division parallèle à l'axe d'accroissement dans la 4^e cellule du tube. Cinq divisions perpendiculaires (indiquées par des chiffres dans la figure). Formation d'une cellule apicale par les cloisons 4 et 5. 200/1.
- „ 7. *Gleichenia circinata*. Prothalle un peu plus âgé, à six divisions perpendiculaires. Cellule apicale entre les cloisons 5 et 6. Au milieu du tube une cellule *z*, allongée latéralement dans une direction différente. 200/1.
- „ 8. *Gleichenia circinata*. Prothalle encore un peu plus âgé, à sept divisions perpendiculaires successives. Cellule apicale entre 6 et 7. Dans le segment compris entre 3 et 4, la première cellule marginale. 200/1.
- „ 9. *Gleichenia rupestris*. Spore germée. Prothalle de deux cellules, dont l'une est le premier poil radiculaire. 360/1.
- „ 10. *Gleichenia rupestris*. Prothalle un peu plus âgé. Quatre cellules à chlorophylle et un poil radiculaire *w*, implanté par sa base sur la seconde cellule. 360/1.
- „ 11 et 12. *Gleichenia rupestris*. Coupes de la paroi de la spore, dans la fig. 12, à l'endroit d'une des poutres. *ep* épispore, *ex* exospore, *en* endospore. 700/1.
- „ 13. *Gleichenia flabellata*. Spore vivante non germée; vue de côté. *k* noyau cellulaire. 360/1.
- „ 14. *Gleichenia flabellata*. Spore germée; l'une des deux poutres visible en *b*. Prothalle de deux cellules, dont l'une est allongée en tube, dans lequel sont accumulés, surtout au sommet, du protoplasma et de la chlorophylle; l'autre cellule se développe en rhizoïde. 360/1.
- „ 15. *Gleichenia flabellata*. Jeune prothalle. Deux divisions perpendiculaires successives, commençant dans la sixième cellule du tube. Un petit poil radiculaire *w*. 160/1.
- „ 16. *Gleichenia flabellata*. Autre prothalle. Tendance prononcée à la formation de poils radiculaires. 160/1.
- „ 17. *Gleichenia flabellata*. Prothalle un peu plus âgé. A l'extrémité du tube un corps pluricellulaire, d'où émane un nouveau tube. 160/1.
- „ 18. *Gleichenia rupestris*. Prothalle claviforme. Division dans la direction de l'axe d'accroissement dans la 5^e cellule du tube. Trois divisions perpendiculaires successives; *t* cellule apicale, en *w* rudiments de poils radiculaires. 160/1.
- „ 19. *Gleichenia rupestris*. Prothalle de même forme, un peu plus âgé. Les divisions marquées par des chiffres. En *a* filament latéral. 160/1.

Fig 20—21. *Gleichenia rupestris*. Deux prothalles un peu plus âgés. Les divisions marquées par des chiffres. Dans les deux figures, le bas du tube et la paroi de la spore ont été omis. Différents poils radiculaires naissent du tube. 160/1.

„ 22. *Gleichenia rupestris*. Partie supérieure d'un prothalle filamenteux. Première division de la cellule extrême dans la direction de l'axe d'accroissement. Ensuite, formation d'une cellule apicale *t*. 160/1.

„ 23. *Gleichenia rupestris*. Comme dans la fig. précédente, mais prothalle un peu plus âgé. 160/1.

„ 24. *Gleichenia rupestris*. Autre sommet. Dans la cellule contiguë à la cellule extrême, division dans la direction de l'axe d'accroissement. 160/1.

„ 25. *Gleichenia rupestris*. Autre sommet. Outre le filament primaire, une branche latérale en voie de développement. 160/1.

„ 26—29. *Gleichenia hecistophylla*. Jeunes prothalles. Début de la formation d'une cellule apicale. 160/1.

„ 30. *Gleichenia hecistophylla*. Jeune prothalle à trois poils radiculaires. La troisième cellule en dehors de la spore s'est divisée dans une direction perpendiculaire à la division précédente. 180/1.

„ 31. *Gleichenia hecistophylla*. Immédiatement en dehors de la spore se développent deux filaments soudés ensemble, dont l'un dépasse l'autre en accroissement et a déjà formé une cellule apicale triangulaire. Quatre courts poils radiculaires. 160/1.

„ 32. *Gleichenia hecistophylla*. Immédiatement trois filaments, chacun s'accroissant au sommet indépendamment des deux autres et chacun pourvu d'un poil radiculaire. Le premier poil radiculaire *a*, issu de la spore, reste rudimentaire. 160/1.

„ 33. *Gleichenia hecistophylla*. Prothalle plus âgé. Les divisions successives indiquées par des traits plus épais et par des chiffres. 160/1.

„ 34. *Gleichenia hecistophylla*. Prothalle un peu plus âgé que le précédent. Traits et chiffres comme dans la figure précédente. Commencement de formation de cellules marginales, cellule apicale en *t*. 160/1.

„ 35. *Gleichenia hecistophylla*. Prothalle encore plus âgé, devenant déjà cordiforme et pourvu de plusieurs poils radiculaires; branche latérale en *a*, traits et chiffres comme dans la figure précédente. 160/1.

„ 36. *Gleichenia dicarpa*. Jeune prothalle épaissi en masse. Les cloisons de segmentation successives indiquées par des chiffres. 180/1.

„ 37. *Gleichenia rupestris*. Jeune prothalle à deux filaments, issus directement de la première cellule; une couple de poils radiculaires. 160/1.

„ 38. *Gleichenia rupestris*. Jeune prothalle à trois filaments. 160/1.

- Fig. 39. *Gleichenia rupestris*. Premières divisions de la cellule apicale d'un prothalle filamenteux. Des chiffres indiquent les cloisons de segmentation successives. 160/1.
- „ 40. *Gleichenia rupestris*. Prothalle spatulé, un peu plus âgé. Chiffres comme ci-dessus. 160/1.
- „ 41. *Gleichenia rupestris*. Sommet d'un prothalle plus âgé. Les divisions successives indiquées par des traits plus épais et par des chiffres. 160/1.
- „ 42. *Gleichenia rupestris*. Prothalle encore plus âgé, sans filament et à poils radiculaires faiblement développés. Cellule apicale en *t*, début de la forme en cœur, cellules marginales bien distinctes. 160/1.
- „ 43. *Gleichenia rupestris*. Grand et vieux prothalle, de forme un peu anormale, à échancrures répétées, portant à la partie inférieure de la face inférieure quantité de poils radiculaires bruns. Entre ces poils, de nombreux archégones, la plupart bruns et morts. Plus haut, plus près du point végétatif, des archégones incolores, adultes, et en *i* des archégones encore jeunes, non ouverts. Tout au bas, à gauche, une anthéridie; sur tout le reste du prothalle, aucune trace d'anthéridies. 46/1.
- „ 44. *Gleichenia circinata*. Prothalle normal, cordiforme, à coussinet bien développé. Ni anthéridies, ni archégones. 70/1.
- „ 45. *Gleichenia flabellata*. Prothalle claviforme, présentant en haut une cellule marginale unique, qui s'est allongée en tube et divisée une fois, probablement l'initiale d'un prothalle secondaire. Aux deux côtés du prothalle (faces supérieure et inférieure) une seule anthéridie. 160/1.
- „ 46. *Gleichenia flabellata*. Prothalle semblable, plus filamenteux, avec deux anthéridies au bord. 160/1.
- „ 47. *Gleichenia flabellata*. Sommet d'un prothalle filamenteux, sur lequel on voit une anthéridie jeune *a* et une anthéridie adulte, déhiscente, *b*. 310/1.
- „ 48—49. *Gleichenia flabellata*. Jeune anthéridie vue à deux hauteurs différentes (faces supérieure et inférieure). 360/1.
- „ 50—51. *Gleichenia flabellata*. Première division de la cellule mère de l'anthéridie. L'une des cellules filles devient cellule pédicellaire, l'autre, située plus en dehors, sera la cellule mère des différentes cellules de l'anthéridie. 360/1.
- „ 52. *Gleichenia flabellata*. Sommet d'un prothalle semblable à celui de la fig. 46, avec deux anthéridies non encore adultes (*a* plus jeune, *b* un peu plus âgée), dans lesquelles sont indiquées les divisions qui forment la paroi 360/1.
- „ 53. *Gleichenia flabellata*. Anthéridie semblable à celle de la fig. 52, en *b*. 360/1.

- Fig. 54. *Gleichenia flabellata*. Anthéridie presque adulte, montrant distinctement la situation de la cellule centrale, dans laquelle se voient les cellules mères des spermatozoïdes. 360/1.
- „ 55. *Gleichenia flabellata*. Anthéridie adulte, à cellules marginales gonflées. 360/1.
- „ 56. *a, b, c. Gleichenia flabellata*. Anthéridie vue à trois niveaux différents, mis successivement au point: *a* vue en haut, *b* au milieu, avec la cellule centrale déjà divisée en 4, *c* en bas, 360/1.
- „ 75. *Gleichenia rupestris*. Anthéridie jeune, au même degré de développement que celle de la fig. 50. 400/1.
- „ 58. *Gleichenia rupestris*. Anthéridie demi-adulte, dans laquelle les parois, à l'exception de celles de la cellule operculaire, sont déjà formées; *s* cellule pédicellaire, *r* et *r* parties de la cellule annulaire, *k* cellule en dôme, au milieu la cellule centrale. 400/1.
- „ 59. *a, b, c. Gleichenia rupestris*. Premier état de l'anthéridie, vu d'en haut. *a* accumulation de chlorophylle et de protoplasma autour du noyau polyédrique, nulle trace de jeune paroi. *b* la même cellule, 20 heures plus tard; il s'est formé distinctement une cellule fille, libre, en apparence, dans la cellule mère; *c* la même, encore 5 heures plus tard. 360/1.
- „ 60. *a, b, c. Gleichenia rupestris*. Trois stades de développement de la même anthéridie: *a* deux noyaux dans la cellule mère, mais pas encore de paroi, *b* 24 heures plus tard, *c* trois jours plus tard. La cellule centrale déjà divisée en quatre. 360/1.
- „ 61. *a, b. Gleichenia rupestris*. *a* autre anthéridie, même stade que dans la fig. 59 *c*; *b* la même, 24 heures plus tard. 360/1.
- „ 62. *a, b, c, d. Gleichenia rupestris*. *a* deux cellules du prothalle, dans l'une desquelles se trouve, à l'état de liberté, la cellule mère récemment formée d'une anthéridie; dans l'autre une anthéridie pareille, qui a produit un segment en demi-lune; *b* la supérieure de ces cellules, 20 heures plus tard. Dans la cellule fille, segmentation du noyau accomplie; autour d'elle une nouvelle paroi; *c* la même cellule encore 27 heures plus tard, nouvelle formation de parois; la même, encore plus tard. Dans la cellule centrale de l'anthéridie on voit déjà, outre les quatre quadrants, comme dans la fig. 60 *c*, une couple d'autres parois. 360/1.
- „ 63. *a, b. Gleichenia rupestris*. Deux premiers stades de la formation d'une anthéridie: *a* segmentation du noyau; *b* trois heures plus tard, première formation de paroi. 360/1.
- „ 64. *Gleichenia rupestris*. Anthéridie plus âgée, presque mûre. Division répétée dans la cellule centrale, avec formation des cellules mères des spermatozoïdes. 360/1.

- Fig. 65, 66 et 67. *Gleichenia rupestris*. Divisions successives dans la cellule centrale, vue en section optique. 500/1.
- „ 68. *a, b. Gleichenia flabellata*. *a* anthéridie très jeune, vue de côté; *b* la même, un jour plus tard: la cellule annulaire *r* et la cellule en dôme *t* viennent d'être formées; dans la cellule centrale *c* et dans la cellule pédicellaire *s* il y a encore de la chlorophylle. 400/1.
- „ 69. *, ** et ***. *Gleichenia flabellata*. * deux anthéridies très jeunes, à peine ébauchées, *a* vue de côté, *b* vue d'en haut. ** la même quelques heures plus tard, en *a* la cellule pédicellaire formée. *** *a* encore plus tard, montrant une partie de la cellule annulaire. 360/1.
- „ 70. *a—k Gleichenia dicarpa*. Spermatozoïdes à divers degrés de développement. 800/1.
- „ 71. *Gleichenia rupestris*. Premier rudiment d'un archégone dans la cellule *a*, située à la surface du côté inférieur du prothalle, près de l'échancrure en cœur. Cette cellule est remplie d'une masse compacte de protoplasma très réfringent, et possède un gros noyau bien distinct et des parois épaisses. 360/1.
- „ 72. *Gleichenia rupestris*. Deux stades de développement de la cellule mère de l'archégone; *a* segmentation du noyau, *b* commencement de la production de la paroi fille, sous forme de plaque cellulaire, rattachée en *c* à la paroi de la cellule mère, mais du côté opposé ne dépassant pas le noyau. 360/1.
- „ 73. *Gleichenia rupestris*. Stade un peu plus avancé. La division de la cellule mère accomplie. Deux cellules filles pourvues, comme l'était la cellule mère, d'un gros noyau et de protoplasma très réfringent. 360/1.
- „ 74. *Gleichenia rupestris*. Le stade de la fig. 71, vu sur la coupe transversale du prothalle; *a* cellule mère du col, *b* cellule mère de la cellule centrale de l'archégone. 360/1.
- „ 75. *Gleichenia rupestris*. Coupe transversale d'un stade semblable à celui de la fig. 72. Lettres comme dans la figure précédente. 360/1.
- „ 76. *Gleichenia rupestris*. Stade succédant à celui de la fig. 73. Les quatre cellules mères des séries de cellules du col de l'archégone. La cellule mère de la cellule centrale transparait faiblement. 360/1.
- „ 77. *Gleichenia rupestris*. Même stade que dans la figure précédente. Les cellules mères du col sont gonflées et transparentes, ce qui fait que la cellule mère de la cellule centrale est bien visible 360/1.
- „ 78. *Gleichenia rupestris*. Stade un peu plus avancé du développement de l'archégone, vu d'en haut. 360/1.

- Fig. 79. *Gleichenia rupestris*. Archégone demi-adulte, vu de côté. Les rangées du col sont composées de deux cellules. Cellule centrale et canal du col à contenu trouble. 360/1.
- „ 80. *Gleichenia rupestris*. Archégone à peu près du même âge, traité par l'alcool, la potasse et l'acide acétique, ce qui a fait contracter le contenu de la cellule centrale et du canal du col. Le ventre de l'archégone commence à se former. 360/1.
- „ 81. *Gleichenia rupestris*. Archégone presque adulte, vu sur la coupe fraîche. Petits tampons de mucilage dans le canal du col, qui n'est plus fermé qu'au sommet. 360/1.
- „ 82. *Gleichenia rupestris*. Archégone ouvert et mort, vu d'en haut. 360/1.
- „ 83. *Gleichenia rupestris*. Le même, vu de côté. 360/1.
- „ 84. *Gleichenia dicarpa*. Coupe transversale d'une portion du coussinet d'un vieux prothalle, portant six archégones. Coussinet composé en moyenne de 7 ou 8 assises cellulaires. 70/1.
- „ 85. *Gleichenia dicarpa*. Coupe d'un jeune embryon de quatre cellules. Division répétée des cellules entourantes, qui forment le ventre de l'archégone. Dans la préparation, après durcissement, les noyaux ont été colorés par la safranine, 800/1.
- „ 86. *Gleichenia dicarpa*. Coupe d'un embryon un peu plus âgé, dans lequel se différencie déjà la cellule apicale, triangulaire, de la racine. Noyaux colorés comme dans la figure précédente. 400/1.
- „ 87. *Gleichenia dicarpa*. Coupe d'une portion de prothalle avec deux jeunes embryons rapprochés l'un de l'autre. Coloration comme ci-dessus. 200/1.
- „ 88. *Gleichenia circinata* var. *semivestita*. Coupe du sommet de la première jeune feuille; cellule apicale et segments successifs de celle-ci marqués par des chiffres. 800/1.
- „ 89. *Gleichenia circinata* var. *semivestita*. Coupe longitudinale du sommet de la première racine de la seconde génération, avec la coiffe de la racine. Coloration comme ci-dessus.
- „ 90. *Gleichenia dicarpa*. Prothalle avec jeune plante ayant déjà formé un bourgeon et une racine. A sa base, la racine est encore entourée des cellules mortifiées du ventre de l'archégone, dans lequel l'embryon s'est développé. En *ar* on voit encore le col mortifié de cet archégone, en *ar'* d'autres archégones, non fécondés et morts. En *an* nombreuses anthéridies, la plupart ouvertes et vides, mais quelques-unes encore fermées et non mûres. 26/1.
- „ 91. *Gleichenia dicarpa*. La racine et les restes de l'archégone, à un grossissement plus fort. 70/1.
- „ 92. *Gleichenia circinata* var. *microphylla*. Vieux prothalle, mort dans la majeure partie de son étendue, resté vivant seulement aux

bords. De ceux-ci sont nés différents prothalles secondaires, notamment deux grands, en forme de cœur, *s* et *s'*. Sur le premier on trouve bon nombre d'anthéridies *an*, sur le second, à la place ordinaire, cinq archégones *ar*. En *c* il y a encore trois jeunes prothalles produits de la même manière. La ligne pointillée *d* marque la séparation des tissus mort et vivant. 12/1.

Fig. 93. *Gleichenia circinata* var. *macrophylla*. Portion du bord d'un vieux prothalle en voie de mortification. Des cellules marginales naissent différents jeunes prothalles. 26/1.

„ 94. *Gleichenia circinata* var. *microphylla*. Des cellules marginales naissent des filaments portant des anthéridies à leur extrémité. 100/1.

„ 95. *Gleichenia dicarpa*. Prothalle secondaire plat, avec sommet continuant à croître et destiné à devenir un prothalle tertiaire, et avec nombreuses anthéridies et quelques poils radiculaires. En *p* quelques cellules du vieux prothalle, dont est issu le prothalle secondaire. 50/1.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LES RELATIONS

ENTRE LE SULFATE THORIQUE ANHYDRE ET SES HYDRATES, ET
SUR LES PHÉNOMÈNES DE RALENTISSEMENT DANS L'HYDRATATION
ET LA DÉSHYDRATATION DE CE SEL;

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

L'étude sur les conditions d'équilibre des différents hydrates du chlorure de calcium, que j'ai publiée récemment ¹⁾, a conduit à quelques règles générales pour l'existence d'hydrates salins en présence soit de vapeur, soit de dissolution, soit de l'une et l'autre à la fois.

Ainsi, il a été trouvé qu'en général, à chaque température, un seul hydrate solide peut se maintenir en présence de vapeur et de dissolution (par conséquent sous sa tension propre), et qu'en ce cas les limites de l'existence d'un pareil système sont déterminées par deux températures (et deux tensions): une température plus basse, où l'hydrate solide se transforme avec une partie de la dissolution en l'hydrate immédiatement supérieur, et une température plus haute, où il se décompose en dissolution et en l'hydrate immédiatement inférieur ou, éventuellement, en sel anhydre.

La courbe représentant les tensions de vapeur d'un tel

¹⁾ *Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas*, VIII, p.1—146, et *Arch. néerl.*, XXIII, p.200--354. Un résumé de ce travail a aussi paru dans la *Zeitschr. für Physik. Chem.*, IV, p.34.

système est comprise entre deux points quadruples, qui marquent les seules températures et pressions où *deux* hydrates peuvent être en équilibre avec la dissolution et la vapeur, et au-delà desquelles il n'y a plus que l'hydrate supérieur, ou l'hydrate inférieur, qui puisse exister en équilibre stable à côté de la dissolution et de la vapeur.

A ces températures, il s'opère aussi un changement brusque dans la direction des courbes qui représentent la richesse des dissolutions des différents hydrates.

Il n'y a que deux cas faisant exception à la règle ci-dessus énoncée, suivant laquelle, à une température donnée, un seul hydrate serait susceptible d'exister en présence de dissolution et de vapeur. D'abord, beaucoup d'hydrates peuvent encore se maintenir en équilibre instable dans un intervalle de température plus ou moins grand, en dehors (le plus souvent en dessous) de la température du point quadruple, qui forme un terme pour l'équilibre stable du système.

En second lieu, à une même température, deux hydrates peuvent exister chacun avec sa propre dissolution, pourvu que l'une de ces dissolutions contienne moins d'eau que l'hydrate qui est en équilibre avec elle. Les cas de ce genre sont toutefois très rares ¹⁾.

J'ai montré, à propos du chlorure de calcium, qu'une étude systématique spécialement des points quadruples, peut seule éclairer les relations des différents hydrates et permettre de porter un jugement sur la stabilité, la labilité et la compatibilité.

Il n'est donc guère surprenant que pour la plupart des sels ces relations soient encore enveloppées d'une profonde obscurité ²⁾, et que chez quelques-uns on ait même observé des

¹⁾ Voir, à ce sujet, *Arch. néerl.*, XXIII, p. 241 et 233.

²⁾ Le travail étendu de M. Lescœur (*Recherches sur la dissociation des hydrates salins*, Lille, 1888) a également le défaut de ne pas toucher à la question des limites de l'existence des différents systèmes. Par suite, ces recherches ont bien fourni de nouveaux matériaux, mais très peu contribué à l'élucidation des phénomènes.

phénomènes qui, au premier abord, semblent être en contradiction avec les résultats généraux de mes recherches, tels que je viens de les indiquer.

Le présent Mémoire a pour but de résoudre une semblable contradiction, relative au sulfate de thorium.

MM. Nilson et Krüss ¹⁾, dans leurs très méritoires travaux sur l'équivalent du thorium, se sont procuré du sulfate thorique pur en dissolvant du sulfate anhydre dans l'eau glacée et en chauffant cette solution à 20°, ce qui donnait un abondant dépôt de l'hydrate à 9 H₂O, très peu soluble. Ils ont plusieurs fois décrit cette opération et l'ont exécutée à différentes reprises, sur des quantités de sel comme personne probablement, avant eux, n'en avait eu en main. Le doute n'était donc guère possible quant à l'exactitude du résultat.

L'explication, toutefois, présentait des difficultés. D'après les apparences, on pourrait conclure qu'à 0° le sel anhydre donnait une solution stable, qui vers 20° atteignait la température de transformation pour l'hydrate à 9 H₂O. Mais cette interprétation serait en désaccord avec la règle, vérifiée dans tous les exemples bien étudiés: que l'accroissement de la température amène bien la transformation en hydrate inférieur, mais ne donne jamais lieu à la conversion en hydrate supérieur.

La seconde interprétation possible — à savoir que de 0° à 20° l'hydrate à 9 H₂O était en équilibre stable avec la dissolution, tandis que le sel anhydre n'était qu'en équilibre instable — cette interprétation, bien que d'accord avec la solubilité beaucoup plus grande du sel anhydre, se heurtait à une autre difficulté. Les deux auteurs, en effet, ont plusieurs fois remarqué que déjà à 0° une petite partie du sulfate anhydre s'hydratait ²⁾, et restait par suite indissoute, sans que cela donnât lieu à la séparation de l'hydrate dans toute la masse de la solution, qui pourtant, par rapport à cet hydrate, devait être sursaturée. Or, dans les cas semblables, on avait jusqu'ici

¹⁾ *Berl. Berichte*, XV, 2519 (1882), et XX, 1665 (1887).

²⁾ Ils attribuent cette hydratation à une élévation de température.

toujours observé une cristallisation subite, lors de l'introduction de l'hydrate stable.

Comme on le verra, toutefois, cette anomalie et plusieurs autres s'expliquent, sans la moindre difficulté, par le ralentissement très considérable qui peut se produire dans l'hydratation ou la déshydratation du sulfate de thorium.

Pour plus de clarté, je commencerai par dire de quelle manière se comportent les hydrates les plus connus du sel en question.

I. Rapports entre l'hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$ et l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$.

Lorsque M. Nilson décrivit pour la première fois ses expériences, la solubilité du sel à $9\text{H}_2\text{O}$ n'était connue qu'à 0° . Suivant une indication de M. Clève ¹⁾, 1 partie de l'hydrate se dissolvait dans environ 88 parties d'eau. La dissolution contenait donc 0,88 parties de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ sur 100 parties d'eau.

Du fait observé par M. Nilson, à savoir que la dissolution (préparée avec le sel anhydre) laissait déposer l'hydrate quand on la chauffait à 20° , lui-même conclut que la solubilité de cet hydrate diminue à mesure que la température s'élève (*Berichte*, 1882, 2523).

L'année suivante, toutefois, M. Demarçay ²⁾ démontra l'inexactitude de cette interprétation. Il appuya sur l'opinion — qui alors était une grande nouveauté — qu'en général chaque hydrate possède une solubilité propre, et que par conséquent, des phénomènes observés lors de la dissolution du sel anhydre, on ne peut rien conclure quant à la solubilité de l'hydrate. Il fit voir que celle-ci croît régulièrement avec la température, jusque vers 55° .

A des températures plus élevées, commence, selon lui, une

¹⁾ *Bullet. Soc. Chim.*, 2] 24, 115 (1874).

²⁾ *Compt. Rendus*, 96, 1860 (1883).

transformation de l'hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$ en cristaux floconneux moins solubles. A 60° , cette transformation serait rapide.

Ces résultats, je puis les accepter presque complètement.

Mes déterminations de la solubilité ¹⁾ sont jointes à celles de M. Demarçay dans le tableau suivant. La solubilité *S* est exprimée en parties de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ sur 100 parties d'eau, les nombres de M. Demarçay ayant subi, à cet effet, la réduction nécessaire.

Solubilité de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

t	S Demarçay	S Roozeboom	t	S Demarçay	S Roozeboom
0°	0,88	0,74	40°	2,83	2,998
10°	1,02	0,98	50°	4,86	—
20°	1,25	1,38	51°	—	5,22
30°	1,85	1,99 ⁵	55°	env. 6,5	6,76

Ces valeurs sont représentées par la courbe A B C (Pl. XI).

A 55° , la solubilité se laissait encore parfaitement déterminer. A 60° , le dépôt de cristaux floconneux commence au bout de peu de temps. Si toutefois l'on chauffe rapidement, il peut être retardé jusqu'à 70° . Bien que la séparation s'opère plus rapidement à mesure que la température s'élève, il se passe plusieurs heures avant qu'elle ne soit complète.

M. Demarçay attribue aux cristaux floconneux la composition $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. M. Delafontaine ²⁾ a trouvé assez constamment $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. A cause de leur état floconneux, ils retiennent beaucoup de dissolution. Si l'on n'enlève pas celle-ci au-dessus de 40° , elle reproduit à une température inférieure

¹⁾ La proportion de sel fut déterminée en précipitant l'hydrate de thorine par l'ammoniaque, filtrant, desséchant et calcinant fortement. Le sulfate de thorium provenait de Trommsdorf et avait encore été soumis à quelques nouvelles cristallisations.

²⁾ Lieb. *Annalen*, 131, p.100. Il n'est pas dit de quelle façon les cristaux furent débarrassés de l'eau-mère.

(comme nous le verrons) l'hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$; de sorte qu'il est presque impossible de ne pas trouver un peu trop d'eau. Or, deux analyses des cristaux, desséchés entre des plaques d'argile dans une étuve à 50° , m'ayant donné 4,2 à 4,3 H_2O , je pense avec M. Demarçay, que $4\text{H}_2\text{O}$ est la vraie proportion ¹⁾. C'est encore M. Demarçay qui a le premier déterminé la solubilité de ces cristaux floconneux. Mes propres déterminations se rattachent assez bien aux siennes; les unes et les autres sont représentées par la courbe *DBE*.

Solubilité de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

<i>t</i>	<i>S</i> Demarçay	<i>S</i> Roozeboom	<i>t</i>	<i>S</i> Demarçay	<i>S</i> Roozeboom
17°	9,41	—	55°	1,94	—
35°	4,50	—	60°	—	1,634
40°	—	4,04	70°	—	1,09
50°	—	2,54	75°	1,32	—
			95°	0,71	—

L'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement lorsqu'on procède de températures plus élevées à des températures plus basses, — cas où le sel doit entrer en dissolution, — que lorsqu'on suit la marche inverse. Les courbes des deux hydrates se coupent vers 43° . Il résulterait de là que ce n'est qu'à cette température (sous la propre pression de vapeur du système) que les deux hydrates peuvent coexister avec la solution.

Au-dessous de 43° , l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ serait donc instable.

¹⁾ M. Chydenius (Pogg. *Ann.*, 119, p. 50) a également obtenu une fois de l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ en évaporant à siccité la dissolution. La méthode, toutefois, ne garantit pas l'unité de la substance. L'hydrate à $3\text{H}_2\text{O}$, trouvé par M. Chydenius et par M. Clève, doit probablement être rayé aussi, vu qu'il avait été lavé à l'eau chaude et desséché sur H_2SO_4 .

Néanmoins, la transformation de cet hydrate, à l'aide d'une portion de la dissolution, en hydrate à $9H_2O$ se fait attendre plus ou moins longtemps et s'achève *très lentement*. On peut en juger par la richesse de la solution, qui, de la valeur donnée par la courbe BE , doit s'abaisser à la valeur qu'indique la courbe AB à la même température. C'est ainsi qu'à 30° , 3 heures après qu'était déjà apparu l'hydrate à $9H_2O$, j'observai encore une proportion de 4,88 % de sel dissous, et à 20° , au bout de 12 heures, encore une teneur de 3,23 %. Dans les deux cas, il était manifeste aussi qu'une partie de l'hydrate à $4H_2O$ n'avait pas encore subi la transformation. Dans la mesure où cette transformation se poursuit, la teneur de la solution diminue. Après un ou plusieurs jours, cette teneur est devenue identique à celle indiquée par la courbe AB .

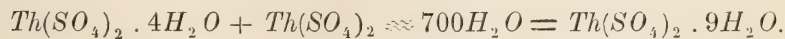
Plus, toutefois, la température s'abaisse au-dessous de 43° , plus la transformation s'opère rapidement; aussi est-ce un heureux hasard lorsqu'une détermination de la solubilité, comme celle de M. Demarçay à 17° , peut s'effectuer sans que l'hydrate à $9H_2O$ ait déjà commencé à se déposer, ce qui troublerait la détermination.

La continuation de la courbe DE au-dessous de la température de transformation est un nouvel exemple des phénomènes de sursaturation, si fréquents chez les sels.

Tous les phénomènes de ce genre peuvent être comparés à la surfusion. Cela s'applique aussi au sulfate de thorium. La dissolution présente à 43° une teneur en sel de 3,35 % et par conséquent la composition :



A 43° doit se produire, avec dégagement de chaleur, la transformation suivante :



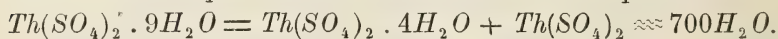
Suivant que c'est la dissolution ou l'hydrate à $4H_2O$ qui prédomine, ce processus est donc une solidification partielle ou totale. De même que pour la solidification des corps homogènes, la transformation d'un sel en l'hydrate immé-

diatement supérieur est presque toujours retardée jusqu'à plusieurs degrés au-dessous de la température de transformation.

Ce qui est *nouveau* chez le sulfate de thorium, c'est seulement l'extraordinaire lenteur avec laquelle la transformation s'accomplit, même quand elle est amorcée par l'introduction d'une parcelle de l'hydrate stable. Dans tous les exemples de sursaturation observés jusqu'ici, la transformation était subite, tout comme dans la surfusion.

Beaucoup plus important, toutefois, est le prolongement *BC* de la courbe *AB*, relatif à l'hydrate à $9H_2O$, au-dessus de 43° .

Sa réalisation n'est due qu'au retard de la transformation de l'hydrate à $9H_2O$ en hydrate à $4H_2O$ et en solution, transformation qui devrait avoir lieu suivant l'équation :



Cette transformation est donc une fusion partielle, qui, de même qu'une fusion ordinaire, se fait avec absorption de chaleur.

Des exemples de retard dans la fusion de corps homogènes ne sont pas connus. Du retard de la transformation analogue d'un hydrate en l'hydrate immédiatement inférieur, avec séparation de dissolution, je n'avais pu, dans mon Mémoire sur le chlorure de calcium, citer que trois exemples ¹⁾; dans ceux-ci, en outre, le retard ne s'élevait qu'à une couple de degrés.

Or, chez le sulfate de thorium à $9H_2O$, un pareil retard est possible sur un intervalle de température beaucoup plus grand, car il se produit très facilement de 43° jusqu'à 60° .

En considérant les deux segments de courbe *AB* et *BD*

¹⁾ *Arch. néerl.*, XIII, p. 219 et 240. C'étaient les hydrates $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ et $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, qui, à peu de distance de leurs points de fusion proprement dit, devaient se scinder en hydrate inférieur et en solution.

Ce n'est que grâce au retard de cette transformation qu'on a pu parfois observer les points de fusion normaux.

relatifs à l'équilibre stable, on reconnaît aisément qu'une dissolution de teneur connue en $Th(SO_4)_2$ (mais sans excès d'hydrate à $9H_2O$) doit, quand on la chauffe, laisser déposer l'hydrate à $4H_2O$ à une température d'autant plus basse qu'elle-même est plus concentrée. En général, cela se vérifie, bien qu'ici également, à cause du retard en question, la température doive être portée un peu plus haut que ne l'implique la courbe BD . Le dépôt lui-même a déjà été décrit par les auteurs antérieurs.

On peut maintenant indiquer les limites pour l'existence stable des hydrates à $9H_2O$ et à $4H_2O$ en présence de la dissolution. Pour l'hydrate à $9H_2O$, 43° est la limite thermique supérieure, et le point cryohydratique formera la limite inférieure. Ce dernier point différera très peu de 0° , à cause de la très faible teneur en sel de la dissolution à cette température. Pour l'hydrate à $4H_2O$, 43° constitue la limite inférieure, et la limite supérieure se trouve près de 100° , température où l'hydrate se transforme en celui à $2H_2O$ (Demarçay). La détermination exacte de cette température est toutefois impossible, parce que vers ce point, comme M. Demarçay l'a déjà remarqué, se manifeste aussi l'action décomposante de l'eau, de sorte que le nouvel hydrate qui se dépose est toujours un peu basique. (Sur sa solubilité aux températures inférieures, voir plus loin).

II. Sulfate thorique anhydre.

Après que nous avons appris, par ce qui précède, à mieux connaître les phénomènes relatifs aux hydrates à $9H_2O$ et à $4H_2O$, il ne sera pas difficile de préciser les relations du sel anhydre avec ces deux hydrates.

Avant tout, il faut se demander ce qui arrive lorsque le sulfate est introduit dans l'eau à 0°. Des observations répétées permettent de faire à cette question la réponse suivante.

En portant le sulfate par portions successives dans de l'eau à 0°, entourée de glace, de sorte que la température ne s'élève pas, on réussit parfois (si la quantité d'eau est au moins le décuple de celle du sulfate) à faire dissoudre tout le sel. Le temps nécessaire pour cela est considérable. Dans les premiers instants, il se forme toujours un liquide trouble.

D'autres fois, cependant, on ne parvient pas à obtenir la dissolution complète du sel; le liquide laisse déposer un hydrate, et le sel non encore dissous se transforme, lui aussi, quoique très lentement, en hydrate. Essaie-t-on de préparer une dissolution saturée du sel anhydre, alors ce dépôt de l'hydrate, aux dépens de la dissolution déjà formée, et la transformation du sel encore indissous se produisent presque toujours dans l'espace d'une heure.

Les cristaux formés étaient le plus souvent ceux de l'hydrate à $9H_2O$ ¹⁾. Pour faire apparaître ceux-ci, il n'est donc nullement nécessaire de chauffer jusqu'à 20°. A 0°, toutefois, leur séparation s'accomplit avec une extrême lenteur.

En déterminant de temps en temps la teneur en sel de la dissolution, on trouve que cette teneur augmente aussi longtemps que le sulfate anhydre se dissout. Dès qu'apparaît l'hydrate, la teneur diminue. Lorsque la séparation de l'hydrate commence promptement, on n'observera donc que cette diminution. Le tableau suivant donne quelques exemples. Sous t est inscrit le temps écoulé depuis l'introduction du sulfate anhydre; S est la teneur de la dissolution limpide, exprimée en parties de $Th(SO_4)_2$ sur 100 parties d'eau.

¹⁾ Un petit nombre de fois, j'obtins l'hydrate à $8H_2O$. Voir plus loin, IV.

I		II		III		IV		V		VI	
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
2h	8,23	$\frac{3}{4}h$	12,66	15'	22,97	10'	6,05	15'	5,83	15'	7,85
18,,	7,35	$1\frac{1}{2},,$	11,37	30'	12,58	30'	9,43	30'	8,54	30'	12,21
22,,	5,71	3,,	7,75			$2\frac{1}{2}h$	5,87	$1\frac{1}{2}h$	10,20	$1\frac{1}{4}h$	14,22
42,,	4,30	$3\frac{3}{4},,$	4,65								
66,,	3,74	$4\frac{1}{2},,$	3,21					$2\frac{1}{2},,$	9,16	$2\frac{1}{4},,$	11,85
		48	1,83								

Les valeurs des colonnes I—III ont été obtenues avec du sulfate de thorium de Trommsdorf, rendu anhydre par une température de 350°. Pour les séries IV—VI, j'ai employé du sulfate anhydre mis obligeamment à ma disposition par M. le professeur Nilson. Ce dernier sel avait été faiblement calciné, et par suite (comme on pouvait s'y attendre) il entra en dissolution encore beaucoup plus lentement que le premier, et, en outre, la dissolution laissa déposer encore plus lentement l'hydrate, qui ici ne contenait au début que $8H_2O$ (voir plus loin, IV). On ne peut dire exactement à quel moment l'hydratation commence. Mais ce processus est indubitablement engagé aussitôt que la solubilité décroît. Le temps écoulé jusque-là était très variable dans les différentes expériences, quoique, le plus souvent, il fût compris entre 1 et 2 heures.

La séparation complète de l'hydrate, à 0°, demande plusieurs jours; la teneur de la dissolution doit, à l'état d'équilibre, s'abaisser jusqu'à 0,74 (ou, lorsque c'est le sel à $8H_2O$ qui se dépose, jusqu'à 1).

A des températures plus élevées, le sulfate anhydre se comporte en général exactement comme à 0°. A titre d'exemple, je citerai quelques valeurs de la concentration des dissolutions en fonction du temps:

VII (15°)		VIII (25°)		IX (25°)	
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
20'	22,30	5'	27,00	15'	16,16
40'	11,60	15'	14,40	35'	18,19
60'	3,08	48 <i>h</i>	2,26	50'	15,87
4 <i>h</i>	2,28				

Les déterminations Nos. VII et VIII ont été faites avec du sel de Trommsdorf, No. IX avec du sel de M. Nilson.

Tant dans ces expériences que dans d'autres, qui ne furent pas poursuivies quantitativement, il se manifesta pourtant une différence graduelle avec les phénomènes observés à 0°. Le temps écoulé jusqu'au début de la séparation de l'hydrate devenait de plus en plus court à mesure que la température s'élevait. A 15° le dépôt ne commençait encore qu'après un intervalle d'une demi-heure; à 25°, il se montrait déjà au bout de quelques minutes; à 30°, et plus haut, presque immédiatement après l'introduction de sulfate anhydre. (Le sel de M. Nilson présenta toujours le retard le plus grand).

En second lieu, le temps nécessaire pour que la séparation s'achevât devenait également d'autant plus court que la température montait plus haut, bien qu'à cet égard il n'ait pas été fait de mesures quantitatives, tous ces phénomènes de ralentissement étant influencés par différentes petites circonstances, dont il est impossible de tenir compte.

L'étude plus précise de la manière dont se comporte le sulfate anhydre montre donc, sans la moindre équivoque, que ce sel, en présence de la dissolution, est *instable* par rapport à l'hydrate à 9 H₂O, à toutes les températures où celui-ci est stable. Ce fait, joint au retard de l'hydratation, explique l'emploi que MM. Nilson et Kruss ont fait du sel anhydre.

On doit toutefois se demander encore s'il n'existe donc

aucune température où le sel anhydre puisse être stable en présence de la dissolution.

L'examen des courbes de solubilité montre que cela n'est jamais le cas. Des tableaux donnés ci-dessus, aucun chiffre déterminé ne se laisse déduire pour la teneur de la dissolution saturée de sel anhydre à différentes températures. On peut seulement dire que la valeur la plus forte doit être encore trop faible, et on ne sera donc pas loin de la vérité en admettant pour 0° une teneur d'environ 25 parties de sel sur 100 parties d'eau ¹⁾.

Ce nombre doit nécessairement décroître un peu à mesure que la température s'élève, vu que la chaleur de dissolution est positive ²⁾.

Si donc la position de la courbe du sel anhydre ne peut être déterminée exactement, il n'en est pas moins certain qu'elle ne saurait couper la courbe AB de l'hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$, laquelle, à son sommet B , représente une teneur de 3,35. Il n'y a aucune chance non plus pour une intersection de la courbe du sel anhydre avec la courbe BD de l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$. La dissolution du sel anhydre est beaucoup plus riche; au-dessus de 43° elle est sursaturée par rapport à l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$, tout comme, au-dessous de 43° , elle l'était par rapport à l'hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$.

Aussi, dans une expérience faite à 50° , ai-je déjà vu au bout de 10' se déposer les cristaux feutrés à $4\text{H}_2\text{O}$. La détermination de la solubilité du sel anhydre est donc de nouveau impossible.

J'ai obtenu à 50° :

1) Suivant M. Clève, 1 partie de sel se dissout dans 20,6 parties d'eau à 0° ; suivant M. Nilson, dans 10 p. d'eau (*B.B.*, XV, 2524). Comme ce dernier remarque qu'une portion d'hydrate ne s'était pas dissoute, nous pouvons inférer à coup sûr que sa dissolution n'était pas saturée vis-à-vis du sel anhydre.

2) Voir, à ce sujet, *Arch. néerl.*, XXIII, p.327.

t	S
$\frac{1}{2}$ heure	6,9
1 „	6,2
2 „	5,0.

Pour l'établissement de l'équilibre complet avec $4 \text{ H}_2\text{O}$, il faut un temps plus long.

Si le sel à $2 \text{ H}_2\text{O}$ pouvait se maintenir intact à côté de la dissolution aqueuse, on devrait finalement trouver, au-dessus de 100° , une température où cet hydrate se décomposerait en sel anhydre et en dissolution. A partir de ce point seulement, le sel anhydre pourrait être stable en présence de la dissolution, et là aussi, par conséquent, la partie labile de la courbe de solubilité, pour les températures inférieures, devrait se rattacher à la partie stable.

Comme cela, toutefois, est impossible, à cause de la production de sels basiques, on pourrait rechercher une pareille température de passage en ajoutant assez d'acide sulfurique pour empêcher la décomposition. Mais la température ainsi obtenue n'aurait aucune valeur pour les relations du sulfate de thorium avec l'eau pure.

Les considérations de ce genre conduisent en tout cas au résultat suivant:

Les systèmes composés de sulfate thorique anhydre et de dissolution aqueuse ne sont possibles qu'à l'état d'équilibre labile. A 0° l'hydratation est retardée d'au moins 100° . Un exemple de retard aussi considérable n'avait pas encore été observé jusqu'ici.

L'influence de la température, tant sur le retard de l'hydratation que sur la rapidité du dépôt de l'hydrate, mérite également d'être étudiée de plus près.

Dans tous les exemples jusqu'ici connus où un sel peut exister en présence de dissolution au-dessous de la température à laquelle il se transforme en l'hydrate immédiatement supérieur, on a observé que le retard de cette décomposition a une durée d'autant plus courte qu'on est descendu plus bas au-dessous de la température de transformation. De même,

quand il n'y a pas un excès de l'hydrate inférieur à l'état solide, mais que la dissolution est sursaturée, on a régulièrement vu la sursaturation se maintenir d'autant moins longtemps qu'on descend davantage au-dessous de la température à laquelle la dissolution serait saturée par rapport à l'hydrate qui doit se déposer.

Or, le sulfate de thorium fait à cette règle une exception décidée, car les dissolutions sursaturées par rapport à l'hydrate à $9\text{ H}_2\text{O}$, aussi bien que le sel anhydre en présence de pareilles dissolutions, *gagnent* en stabilité à mesure que la température s'abaisse.

Toute tentative d'explication de ce phénomène serait prématurée tant qu'on n'en connaît que ce seul exemple, tant qu'il n'a même été fait pour les sels aucune recherche relativement à l'influence de différentes circonstances sur le retard du passage de l'équilibre labile à l'équilibre stable, et tant que, pour d'autres catégories de réactions, les phénomènes de retard n'ont été l'objet que d'une étude très superficielle.

Chez le sulfate de thorium, le retard en question paraît être lié à la vitesse avec laquelle, une fois commencé, le dépôt de l'hydrate progresse, jusqu'à l'établissement de l'équilibre final. Cette vitesse aussi diminue à mesure que la température s'abaisse. Chez d'autres sels, elle n'a pas, jusqu'ici, attiré spécialement l'attention. En général, on est porté à croire que le dépôt de l'hydrate stable s'accomplit presque instantanément, aussitôt qu'il a commencé. Des recherches ultérieures montreront probablement que chez beaucoup de sels la vitesse est mesurable, et variable avec la température.

Parmi les cas présentant quelque analogie avec la transformation d'un sel en un autre hydrate, je n'en connais qu'un seul pour lequel l'influence de la température sur la vitesse de transformation ait été étudiée sur un assez long intervalle. Il s'agit de la transformation du soufre monoclinique en soufre rhombique. Cette transformation n'est possible qu'au-dessous de 96° . A partir de ce point, la rapidité de la con-

version augmente, tout comme on l'attendrait pour un hydrate salin. Mais, d'après M. Reicher ¹⁾, elle atteint vers 40° un maximum ²⁾, pour diminuer ensuite, de sorte qu'à de très basses températures la transformation s'opère très lentement ³⁾.

La marche observée chez le sulfate de thorium offre donc un frappant accord avec celle de la transformation du soufre aux basses températures. Toutefois, l'hydrate à 9H₂O n'étant plus stable au-dessus de 43°, il est impossible de contrôler l'existence d'un maximum de vitesse.

L'idée se présente naturellement à l'esprit, que la conversion du soufre est peut-être le type de toutes les transformations de systèmes hétérogènes *complets* ⁴⁾, qui sont labiles, en d'autres qui sont stables. Le sulfate de thorium nous apprend qu'à des températures inférieures de beaucoup à la température de transformation, et même quand il y a présence de liquide (ce qui en tant d'autres cas, aussi chez le soufre, favorise la transformation), la vitesse de la conversion peut devenir très petite.

A ce qui précède, je rattacherai encore une couple de remarques. D'abord, le phénomène en question doit nous prémunir contre le danger des conclusions prématurées dans l'étude des hydrates salins, où jusqu'ici on était habitué à admettre un très prompt établissement de l'équilibre entre le sel et la dissolution. Peut-être est-ce à ce phénomène qu'il faut ramener quelques observations singulières de M. Lescœur ⁴⁾.

¹⁾ *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, II, 251. 1883.

²⁾ Ce résultat est évidemment en contradiction avec l'hypothèse qu'un changement dans la vitesse de réaction dépendrait, suivant une relation simple, de la chaleur de réaction. Cette dernière est positive, tant au-dessus qu'au-dessous de 40°. Je note ici cette circonstance, parce que, à ma connaissance, elle n'a pas encore été signalée.

³⁾ Ruys, *Rec.*, III, 1. 1884.

⁴⁾ Sur les systèmes hétérogènes complets, voir: *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 2, 471.

⁵⁾ Par exemple, l'existence de deux hydrates de Ca(NO₃)₂, en présence de dissolution (et de vapeur), à plusieurs températures; cette observation

En second lieu, la circonstance dont il s'agit ouvre aussi pour d'autres phénomènes la perspective d'une explication qui, jadis, eût sans doute paru un peu hasardée. Ainsi, le phosphore liquide pourrait très bien être du phosphore rouge surfondu, bien que, même après l'introduction de ce dernier, à des températures modérées, la transformation soit presque insensible. La preuve de l'exactitude de cette interprétation ne serait d'ailleurs à donner qu'en montrant que les courbes de tension des deux états se coupent à une température suffisamment élevée.

III. Sulfate thorique à $2\text{H}_2\text{O}$

Ainsi que nous l'avons rapporté plus haut, l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ ne se forme, en présence de dissolution, qu'à environ 100° , mais, en même temps, il est partiellement décomposé.

Je l'ai toutefois obtenu à l'état de pureté en séchant à environ 110° les hydrates contenant $9\text{H}_2\text{O}$ ou $4\text{H}_2\text{O}$, ce qui est conforme aux indications d'auteurs antérieurs.

Mis dans l'eau à basse température, l'hydrate se dissout complètement, quoique avec lenteur. On voit alors se répéter les phénomènes que nous avons décrits à propos du sel anhydre. Au bout de quelque temps, commence le dépôt de l'hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ ou à $4\text{H}_2\text{O}$ (au-dessous ou au-dessus de 43°). Ici également, ces dépôts ne s'opèrent que très lentement. Toutefois, la séparation des hydrates se fait attendre moins longtemps que lorsqu'on dissout le sel anhydre, peut-être parce que les dissolutions sont encore plus riches que celles de ce sel anhydre. La détermination exacte de leur

ne peut s'expliquer que par un retard de transformation, vu que deux hydrates en présence de dissolution (sous pression propre) ne peuvent exister qu'à une température unique.

¹⁾ Je n'ai fait des expériences que sur l'hydrate préparé avec le sulfate de thorium de Trommsdorf, et je n'y ai pas observé la production de l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$.

température déterminée. Du sulfate anhydre que M. Nilson avait obligeamment mis à ma disposition, et qui faisait partie du lot avec lequel il avait exécuté les déterminations de 1887, j'obtins également l'hydrate à $8H_2O$, en le dissolvant dans environ 15 parties d'eau à 0° et abandonnant la solution filtrée à la température ordinaire. C'est encore ce même hydrate que me donna le sulfate anhydre préparé en chauffant avec l'acide sulfurique la thorine que j'avais recueillie dans l'analyse des dissolutions faites avec le sulfate anhydre de M. Nilson.

Les cristaux obtenus contenaient 25,50 à 25,81 % de H_2O . Pour $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, le calcul donne 25,35 %. Ils formaient, comme le disent aussi les auteurs ci-dessus nommés, de petits agrégats cristallins mamelonnés, qui, même au microscope, ne laissaient distinguer aucune forme nette.

Pour leur solubilité S , exprimée en parties de sulfate anhydre sur 100 parties d'eau, j'ai trouvé :

Solubilité de $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

t	s
0°	1,00
15°	1,38
25°	1,85
44°	3,71

Ces valeurs sont représentées par la courbe FG . Au-dessus de 42° , cet hydrate est converti, lui aussi, dans les cristaux floconneux de l'hydrate inférieur à $4H_2O$; d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, bien que la transformation totale, de même que celle de l'hydrate à $9H_2O$, exige toujours un temps très considérable. Après que l'équilibre final se fut établi, j'obtins, pour la solubilité des cristaux floconneux, des nombres s'accordant parfaitement avec la

courbe DB , qui représente la solubilité de l'hydrate à $4H_2O$, fourni antérieurement par l'hydrate à $9H_2O$.

Je trouvai :

t	s
70°	1,04
55°	1,97
40°	3,95

La température de transformation, donnée par le point d'intersection des courbes FG et DB , est d'environ 42° . Cependant, l'hydrate à $8H_2O$ se laisse très facilement chauffer, avec sa dissolution, jusqu'à 60° , avant que la déshydratation ne commence.

La courbe FG est située au-dessus de la courbe AB . Les dissolutions de l'hydrate à $8H_2O$ doivent donc être sursaturées par rapport à l'hydrate à $9H_2O$. Effectivement, d'une dissolution du huitième hydrate, saturée à 40° , j'ai obtenu, par le semis de quelques cristaux du neuvième, un dépôt de ce dernier hydrate — ce qui fut établi tant par la détermination de la teneur en eau (trouvé : 27,30) que par l'examen microscopique.

Comme la courbe FG ne coupe pas la courbe AB , il n'existe pas de température au-dessus de laquelle le sel à $8H_2O$ serait stable. A raison de la faible différence de solubilité des sels à $9H_2O$ et à $8H_2O$, on peut toutefois présumer que la stabilité relative du huitième hydrate doit être assez grande.

Cette présomption est fortifiée si l'on considère que durant les déterminations de la solubilité l'hydrate ne changea pas, et qu'il est impossible d'indiquer pourquoi c'est tantôt le sel à $8H_2O$ tantôt celui à $9H_2O$ qui cristallise de la dissolution sursaturée. Le fait que la température n'a pas d'influence, s'accorde très bien avec la direction presque parallèle des deux courbes de solubilité.

D'après M. Nilson, la provenance du sel paraissait avoir quelque influence, en tant que le sel de la thorite de Brevig ne lui fournit que l'hydrate à $8H_2O$. Il serait difficile de comprendre en quoi cette influence pourrait consister, pour un sel qui avait été purifié très soigneusement. Aussi est-ce avec d'autant plus de satisfaction que, de cette matière première aussi, j'ai obtenu, une couple de fois, le sel à $9H_2O$. Ce fut le cas dans les expériences IV et V (page 243). Dans la première, au bout de deux jours le sel anhydre n'était pas encore complètement hydraté, car l'analyse d'une portion donna 7,80 et 7,36 mol. H_2O , et au microscope on ne distinguait pas un seul cristal de l'hydrate à $9H_2O$, mais seulement une poudre microcristalline. Après, toutefois, que le mélange de la dissolution et du huitième hydrate eut encore été abandonné à lui-même pendant deux mois, à des températures variant de 15° à 22° , on put voir au microscope qu'une partie de la poudre cristalline se trouvait transformée dans les beaux cristaux monoclines, nettement limités, du neuvième hydrate.

Pourtant, il s'en fallait de beaucoup que la transformation fût complète, et celle-ci s'effectuait donc avec encore plus de lenteur que l'hydratation du sel anhydre.

La seconde fois, j'obtins une belle cristallisation du neuvième hydrate, en opérant sur le lot de sel anhydre qui dans la dissolution à 50° s'était d'abord transformé en l'hydrate à $4H_2O$ (voir pag. 245), cette masse ayant ensuite été laissée 2 jours à une température d'environ 20° .

L'hydrate à $6H_2O$, dérivé de la même matière première (voir plus loin, sous V), s'est également converti, plus d'une fois, dans le sel à $9H_2O$.

Je crois donc pouvoir conclure qu'on a presque autant de raisons pour attendre l'apparition du huitième hydrate, que celle de neuvième, ce qui n'empêche pas que des influences très faibles et jusqu'ici inconnues ne favorisent peut-être la production de l'un ou de l'autre de ces sels.

Ainsi, avec le sulfate de Trommsdorf, en opérant soit sur le sel anhydre soit sur les hydrates à $2H_2O$ et $4H_2O$, je n'avais d'abord obtenu que le sel à $9H_2O$. Mais lorsque, plus tard, différents résidus de mes déterminations de solubilité eurent été dissous dans une plus grande quantité d'eau, et que je laissai la dissolution étendue et limpide s'évaporer, à des températures comprises entre 15° et 22° , sur l'acide sulfurique, j'obtins une quantité considérable du huitième hydrate (trouvé: 25,55 % d'eau).

Cet hydrate, toutefois, ayant été déshydraté à 350° , et le sel anhydre ayant été dissous dans 15 parties d'eau, je ne vis de nouveau se déposer, de la solution limpide, que le seul hydrate à $9H_2O$.

V. Sulfate thorique à $6H_2O$.

Cet hydrate n'avait pas été décrit jusqu'ici. M. Nilson m'envoya 7^{gr},5 d'un sel qui s'était déposé, après deux années d'abandon dans un vase couvert de papier brouillard, d'une dissolution, acidulée d'un peu d'acide sulfurique, du même lot de sulfate dont il n'avait pu obtenir que l'hydrate à $8H_2O$. Il avait soigneusement lavé ces cristaux avec de l'eau, et les avait séchés dans du papier brouillard; il pensait qu'eux aussi seraient reconnus pour l'hydrate à $8H_2O$.

Tel ne fut pourtant pas le cas. Ayant déterminé la teneur en eau des cristaux, par 4 heures de chauffage à 350° (après quoi le poids resta constant), je trouvai: 20,43 % H_2O .

$Th(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ exige: 20,30 % H_2O .

Au microscope, le sel se montra formé de très petites aiguilles cristallines, caractère qui, lui aussi, le distinguait nettement du sel à $8H_2O$. La concentration de la dissolution et l'action de l'acide sulfurique ajouté avaient donc manifestement donné naissance à cet hydrate inférieur.

On pouvait prévoir, d'après cela, qu'en dissolution aqueuse

pure il repasserait à l'état d'hydrate supérieur. L'expérience confirma cette prévision. Toutefois, l'hydratation marcha de nouveau très lentement, comme il ressort des déterminations de solubilité suivantes.

Avec une première portion de matière je trouvai à 0° , dans la dissolution saturée :

après $\frac{3}{4}$ d'heure : 1,67 %
 „ $1\frac{3}{4}$ heures : 1,50 %.

Une seconde portion me donna, à 20° :

après $\frac{1}{2}$ heure : 2,43 %
 „ 7 jours : 1,77 %
 „ 22 „ : 1,59 %.

Au bout de deux jours, déjà, on pouvait distinctement observer, dans le sel déposé sur le fond du vase, des cristaux du neuvième hydrate. Au bout de 22 jours, le résidu solide, examiné au microscope, se montra composé presque exclusivement de l'hydrate à $9H_2O$. L'analyse de la masse saline pressée entre des doubles de papier à filtre, donna 8,97 molécules d'eau.

Ainsi, une petite quantité de l'hydrate n'avait peut-être pas encore subi de transformation, ou bien s'était convertie d'abord en l'hydrate à $8H_2O$.

On voit que l'hydratation s'accompagne d'une diminution de la solubilité, et par suite la détermination exacte de celle-ci est de nouveau impossible, tout comme pour l'hydrate à $2H_2O$ et pour le sel anhydre. Néanmoins, afin d'avoir une idée au moins approximative de sa valeur, j'ai, avec ce qui me restait du sel, fait aussi rapidement que possible quelques déterminations consécutives (sur la même quantité de matière) à différentes températures; à chacune de celles-ci, j'agitais pendant une heure.

Solubilité approximative de $Th(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

t	S
0°	1,50
15°	1,63
30°	2,45
45°	3,85
60°	6,64

Ces nombres sont indiqués par la courbe pointillée H K.

Evidemment, la quantité dont ils sont trop faibles sera d'autant plus grande que la température a été plus haute; d'autant plus long, en effet, a été le temps pendant lequel le sel a eu l'occasion de s'hydrater.

La valeur correspondant à 60° est beaucoup trop faible, parce que, lors de cette détermination, il y avait déjà commencement de transformation dans les mêmes cristaux floconneux auxquels avaient aussi donné naissance les hydrates à 8 et à 9 molécules d'eau.

On voit, en tout cas, que l'hydrate à 6 H_2O est un peu plus soluble que les hydrates à 8 H_2O et à 9 H_2O , ce qui s'accorde avec son caractère plus labile.

J'ai finalement encore examiné en quel hydrate supérieur se transforment de nouveau, à une température inférieure, les cristaux floconneux formés au-dessus de 45° du sixième hydrate.

Après être restés pendant 5 jours, à la température de 15°, en contact avec la dissolution, ces cristaux étaient, pour la majeure partie, convertis au neuvième hydrate. C'est ce que montrait le microscope aussi bien que l'analyse d'une portion du dépôt, analyse qui donna: 8,5 molécules d'eau.

Le reste du dépôt fut encore laissé avec la dissolution pendant 3 mois et contenait alors 8,79 molécules d'eau. On voit qu'ici encore l'hydratation complète exige un temps considérable.

Comme la matière employée provenait de la thorite de Brevig, qui n'avait jamais fourni à M. Nilson l'hydrate $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, le résultat ci-dessus est une nouvelle preuve que la production des hydrates à 8 ou à 9 H_2O dépend de circonstances encore inconnues.

Les recherches qui viennent d'être exposées ont donc résolu la contradiction qui semblait exister entre la manière dont se comporte le sulfate thorique anhydre et les règles générales que j'avais données pour les relations des différents hydrates d'un même sel.

Elles ont fait voir que chez le sulfate thorique l'hydratation et la déshydratation s'effectuent avec tant de lenteur qu'il peut en résulter des états labiles sur de très grands intervalles de température; elles ont, enfin, clairement établi quelles sont les relations réciproques du sel anhydre et des hydrates à 9, 8, 6, 4 et 2 molécules de H_2O .

SUR UN SPADICE TUBULEUX DU PEPEROMIA MACULOSA;

PAR

HUGO DE VRIES.

Ainsi que la plupart des Pipéracées, le *Peperomia maculosa* fleurit en spadices minces et allongés, sur l'axe cylindrique desquels sont implantées un nombre excessivement grand de petites fleurs, qui attirent peu les regards. Ces spadices ne sont pas, comme ceux des Aroïdées, enveloppés d'une spathe, et au fond ils ressemblent plutôt à des épis, sauf que leur axe est constitué par un tissu tendre et succulent, et par conséquent charnu.

L'espèce en question, plante basse et herbacée, l'emporte sur ses alliées par des spadices extrêmement longs, s'élevant de beaucoup au-dessus des feuilles, qui sont grandes, ovales et luisantes. Ces inflorescences, en effet, atteignent ici une longueur d'environ 40 centimètres, sur une épaisseur de 0^{cm},6 à 0^{cm},8. Elles se développent progressivement, de façon que le sommet est en général encore jeune, lorsque la partie inférieure est déjà adulte. Il en résulte que sur un même spadice on peut souvent rencontrer des fleurs aux degrés de développement les plus divers. Parfois, il s'en faut de beaucoup que toutes les fleurs reçoivent l'action du pollen; il y en a alors un grand nombre qui se dessèchent, sans tomber, et qu'on peut encore retrouver à cet état entre les fruits mûrs ou presque mûrs.

La structure simple de ces inflorescences ne se prête guère à la production d'anomalies tératologiques; aussi les traités ordinaires de tératologie végétale ne font-ils, à ma connaissance, aucune mention de pareilles irrégularités. D'autant plus intéressant est le cas qui fait le sujet de la présente communication.

En général, les déviations du type normal des organes sont très rares chez les plantes. Sur des milliers de pieds d'une espèce, c'est tout au plus s'il s'en présente un exemple. Pour les végétaux cultivés en grandes masses, cette circonstance est sans inconvénient, et d'ordinaire les anomalies dont il s'agit n'échappent pas à l'observation. Mais il en est tout autrement pour les plantes d'ornement et surtout pour les plantes de serre, dont la culture n'est pratiquée que par un petit nombre de personnes et ne porte, le plus souvent, que sur un petit nombre de pieds. Chez ces espèces-là, le calcul des probabilités nous l'apprend, les anomalies ne seront vues qu'à des intervalles d'une longue suite d'années.

Beaucoup moindre encore est la probabilité pour que ces phénomènes isolés tournent au profit de la science. Rarement, en effet, l'amateur ou l'horticulteur pourra ou voudra se charger lui-même de l'étude nécessaire; le plus souvent, à supposer que l'anomalie ait attiré son attention, il sera même hors d'état de juger si elle peut offrir à la science quelque point de vue nouveau. Pour cela, en effet, il faut ou bien une connaissance très étendue de ces cas exceptionnels, ou bien une bibliothèque suffisamment pourvue.

La *Société néerlandaise d'horticulture et de botanique* a pris l'initiative de parer, en ce qui concerne notre pays, à ce défaut. Elle a créé un corps qui se charge d'étudier toutes les particularités remarquables, du domaine de la botanique, que les amateurs et les horticulteurs ont l'occasion de rencontrer. Ce corps, c'est la „Commission scientifique” de la Société. Ses attributions embrassent deux objets principaux. D'une part, elle s'efforce de répondre à toutes les questions,

de nature scientifique, que les membres de la Société lui adressent dans leur intérêt personnel. Ici, elle a à s'occuper surtout de l'étude de plantes qui lui sont envoyées comme atteintes de l'une ou de l'autre maladie. La recherche du parasite, la détermination de la nature des troubles, et l'indication des moyens à employer pour combattre le mal, c'est là une tâche laborieuse, mais d'importance capitale pour les intéressés. D'autre part, en vue de ses expositions mensuelles et en vue de ses recherches, la Commission attend des membres de la Société l'envoi de tout ce qu'ils croient pouvoir contribuer en quelque chose aux progrès de la science.

A l'appel fait dans cette double intention, il fut répondu, l'an dernier, par beaucoup de personnes. La Commission distribua entre ses membres, pour être soumis à une étude spéciale, les divers objets reçus. Les résultats de ces études, consignés dans les Comptes rendus des séances, ont été publiés dans le *Nederlandsch Tuinbouwblad*.

Dans sa séance du 3 décembre dernier, il fut présenté à la Commission scientifique un spadice monstrueux de *Peperomia maculosa*, qui lui était envoyé pour son exposition, au nom du Jardin Zoologique de Rotterdam, par l'habile jardinier en chef de cet établissement, M. J. Wilke. L'examen et la description de cette pièce m'échurent en partage.

Je reconnus bientôt que le spadice en question offrait un exemple d'une variation extrêmement rare, et qui, autant que j'ai pu m'en assurer, n'a pas encore été décrite pour ce genre ni pour d'autres Pipéracées.

On voit représenté ce spadice sur la Planche XII fig. 1, en demi-grandeur naturelle. A partir du milieu, environ, il devient de plus en plus large du côté du sommet, au lieu d'être cylindrique et de se terminer en pointe effilée, comme c'est le cas pour l'inflorescence normale (fig. 2). Cette partie plus large est creuse, et sa forme se laisse le mieux comparer à celle d'un cornet de papier, long et étroit. La cavité se rétrécit vers le bas en une pointe extrêmement fine (fig. 1

en *k* et fig. 3 *k*). Cette pointe se trouve un peu au-dessous du milieu du spadice; plus bas, le spadice, à part les faisceaux vasculaires, possède la structure habituelle.

La moitié supérieure de la partie creuse était plus ou moins incurvée, et présentait quatre déchirures longitudinales, probablement dues à des tensions développées au cours de l'accroissement en longueur ¹⁾. Une de ces déchirures se prolongeait jusqu'à l'extrémité du sommet, les autres s'arrêtaient au-dessous. Pour la clarté du dessin, j'ai coupé l'une des laciniures (en *c* dans la fig. 1), et j'ai détaché par le haut une seconde de ces lanières (9, fig. 1), laquelle a ensuite été tournée de façon qu'elle se plaçât à peu près dans le même plan que les deux autres (8, fig. 1). De là vient que la figure, à son sommet, ne donne pas l'impression d'un étroit cornet, mais celle d'un large entonnoir.

Les dimensions de l'objet étaient les suivantes. La longueur du spadice s'élevait à 30 centimètres, dont 15 cm pour la partie située au-dessous de la cavité et 15 cm pour la partie creuse. Dans la partie pleine, le spadice était cylindrique et épais de 0^{cm},7; dans la partie creuse, l'épaisseur augmentait progressivement jusqu'à environ 2 cm. La paroi de la cavité était épaisse de 0,2—0,3 cm. Les déchirures commençaient toutes au bord supérieur ou à peu de distance de ce bord, et elles descendaient sur une longueur de 7—12 cm. L'ouverture au sommet avait un diamètre d'environ 1^{cm},5.

La floraison du spadice paraissait entièrement passée. Il n'était pas resté de petits fruits au côté extérieur; par contre, ils étaient accumulés en grand nombre dans la cavité, quoique détachés et libres pour la plupart. Sur toute la surface du spadice, tant en dehors qu'en dedans, mais surtout près du sommet, on voyait çà et là de petites fleurs fanées et

¹⁾ M. Wilke n'avait remarqué la malformation que lorsque le spadice n'avait déjà atteint une certaine grandeur; il croit se rappeler, toutefois, que les déchirures ne se sont produites que plus tard.

desséchées, qui étaient encore distinctement composées d'un ovaire *v* et de deux étamines *m* (fig. 4, empruntée à la face interne de la cavité), et dont chacune était implantée au-dessus d'une bractée peltiforme *s*. Au-dessous de cette bractée s'étendait sur une certaine longueur, en direction descendante, une côte saillante.

Ces petites fleurs donnaient l'occasion de résoudre une question qui me semble avoir de l'importance pour l'explication morphologique de la cavité. Si l'on se représente la surface du spadice comme un cylindre creux, on pourrait croire que celui-ci, dans le spécimen qui nous occupe, était simplement invaginé, comme un doigt de gant rentré. La pointe conique de la cavité devrait alors correspondre au sommet normal d'un spadice non modifié, et au bord supérieur de la cavité la surface devrait être infléchie.

Il est facile de discerner à quels signes une semblable origine pourrait être reconnue. D'abord, la base de la cavité devrait être la partie la plus jeune de l'inflorescence et par conséquent porter les plus jeunes fleurs. Malheureusement, mon spécimen était complètement défleuri, et nulle part une différence d'âge ne s'y faisait remarquer entre les petites fleurs flétries. En second lieu, on devrait voir se continuer, par dessus le bord supérieur de la cavité, de dehors en dedans, le groupement des fleurs, tel qu'il est sur les parties inférieures du spadice. Mais ce critérium ne pouvait, lui non plus, être appliqué, vu que le bord était complètement desséché et, à ce qu'il semblait, déjà mort de bonne heure.

Un troisième signe pouvait être tiré de la position des fleurs relativement à leurs bractées. Si l'hypothèse du cylindre invaginé était juste, les fleurs, qui à la surface extérieure sont insérées chacune au-dessus de leur bractée, devaient, dans la cavité, se trouver au-dessous de cette feuille florale. Cela, toutefois, n'était pas le cas, et les nombreuses fleurs flétries rendaient maintenant la décision très facile. Elles étaient implantées, comme le montre la fig. 4, au-dessus de leurs brac-

tées, et avaient le sommet de l'ovaire dirigé vers le bord supérieur de la cavité. Dans la figure, cette direction est indiquée par une flèche. Les fleurs intérieures présentaient exactement le même aspect que les fleurs extérieures, auxquelles la fig. 4 pourrait donc s'appliquer tout aussi bien. Avec un faible grossissement, je pus porter sous le microscope la laciniure (coupée) tout entière, et suivre sans peine, aux deux côtés, la direction des fleurs. Jusque dans l'étroite base conique de la cavité, les fleurs avaient cette même position.

La cavité n'a donc pas été formée par invagination, et, selon toute probabilité, sa base est sa partie la plus âgée, son bord supérieur sa partie la plus jeune. Cette monstruosité doit donc être classée parmi ce qu'on appelle les fasciations annulaires, c'est-à-dire, parmi les branches à sommet végétatif annulaire ¹⁾.

La cavité est aussi beaucoup trop longue pour que la production en puisse être expliquée par une invagination. En effet, la somme de la longueur totale du spadice et de la profondeur de sa cavité ($30^{\text{cm}} + 15^{\text{cm}} = 45^{\text{cm}}$) surpasse la longueur d'une inflorescence normale de la même espèce (environ 40 cm), et cela, nonobstant l'absence de la base dans mon spécimen.

Il m'a paru qu'il y avait quelque intérêt à rechercher si la production de cette cavité ne serait pas liée, de l'une ou de l'autre manière, au cours particulier des faisceaux vasculaires dans la tige des Pipéracées. Bien que, de sa nature, cette question ne puisse être résolue définitivement par l'examen d'un cas unique, je n'en ai pas moins cru devoir étudier la marche des faisceaux dans mon spadice. Le résultat de cette étude est assez remarquable.

Avant de le communiquer, toutefois, il est nécessaire de rappeler brièvement en quoi consiste la particularité des Pipé-

¹⁾ Voir A. Braun, *Das Individuum der Pflanze*, dans *Abh. d. k. Akad. d. Wiss.*, Berlin, 1853, p. 56, Note.

racées, à laquelle il vient d'être fait allusion. ¹⁾ Outre le cercle normal de faisceaux vasculaires, ces plantes montrent sur la coupe transversale de leur tige un certain nombre de faisceaux disséminés dans la moelle. Le cercle normal est composé, aussi dans les spadices, de faisceaux nombreux et assez rapprochés les uns des autres (voir, par exemple, fig. *A*, en *f*). A l'intérieur de ce cercle se trouvent des cordons plus minces, peu nombreux, qui dans les entre-nœuds robustes sont disposés en deux cercles concentriques, tandis qu'ils ne forment qu'un cercle unique dans les parties caulinaires plus faibles et dans les spadices. Ces faisceaux médullaires ne sont toutefois, à beaucoup près, pas aussi rapprochés ni placés aussi régulièrement que ceux du cercle extérieur, normal.

En ce qui concerne leur plan de symétrie, qui chez les faisceaux vasculaires doit être dirigé radialement par rapport à la tige dont ils font partie, les cordons plongés dans la moelle des Pipéracées ne sont pas non plus très réguliers, car assez fréquemment ils ont une position plus ou moins oblique. Cependant, à de très rares exceptions près, ils tournent toujours leur partie libérienne vers le dehors et leur partie ligneuse vers l'axe de l'organe, tout comme cela est le cas pour les faisceaux vasculaires du cercle normal. ²⁾

Considérons maintenant la disposition des faisceaux vasculaires dans notre spadice monstrueux. Nous commençons par la partie creuse. Dans la fig. 5 *E* est représentée une coupe transversale d'une laciniure, faite à peu près au niveau de *e* dans la fig. 1. On voit immédiatement qu'il y a deux grou-

¹⁾ C. Sanio, *Ueber endogene Gefässbündelbildung*, dans *Bot. Zeit.*, 1864, p. 193.

J. E. Weiss, *Wachstumsverhältnisse und Gefässbündelverlauf der Piperaceen*, dans *Flora*, 1876, p. 321.

F. Schmitz, *Das Fibrovasalsystem im Blütenkolben der Piperaceen*. Bonn, 1871.

F. Schmitz, dans Hanstein, *Botan. Abhandlungen*, T. II, p. 3.

A. de Bary, *Vergleichende Anatomie*, p. 260.

²⁾ Voir, par exemple, Sanio, *l. c.*, p. 195, et Weiss, *l. c.*, p. 357, 358.

pes de faisceaux vasculaires. L'un (*f*) est une partie d'un cercle normal, d'où partent les branches se rendant aux bractées et aux fleurs de la surface externe du spadice. L'autre groupe (*g*) est entièrement semblable au premier, sauf qu'il correspond aux bractées et aux fleurs qui tapissent la paroi de la cavité. Ce groupe est donc une partie d'un cercle intérieur. Entre ces deux cercles il y a un très petit nombre de faisceaux vasculaires épars.

En elle-même, la présence de deux cercles concentriques de faisceaux vasculaires, dans un spadice de *Peperomia*, n'aurait rien de particulier. Car le verticille intérieur pourrait être regardé comme le cercle de faisceaux vasculaires médullaires de l'inflorescence normale. Effectivement, il ressemble à celui-ci sous beaucoup de rapports. Mais il y a aussi des différences importantes.

D'abord les faisceaux vasculaires ordinaires de la moelle sont peu nombreux et par conséquent très éloignés l'un de l'autre (fig. 5 *A*); ici, au contraire, le cercle intérieur est composé d'éléments à peu près aussi nombreux et aussi rapprochés que ceux du cercle extérieur. A quoi il faut ajouter que, de ce cercle intérieur émanent ici les faisceaux qui vont aux bractées et aux fleurs de la paroi de la cavité (fig. 7 *g'*). Mais la différence la plus remarquable se trouve dans la position des faisceaux. Celle-ci est précisément inverse. Les faisceaux tournent ici leur côté libérien vers la cavité, leur côté ligneux vers le dehors, tandis que les faisceaux médullaires des spadices normaux ont leur xylème tourné vers l'axe, leur phloème regardant la périphérie. Les faisceaux anomaux ne sont donc pas placés comme si la cavité était absente ou secondaire, mais leur direction a manifestement été déterminée sous l'influence de cette cavité et des fleurs qui s'y trouvent. Considérée par rapport à ces fleurs, leur position est exactement la même que celle des faisceaux du cercle normal par rapport aux fleurs extérieures.

Dans la fig. 7 on voit, grossie plus fortement, une partie

du cercle intérieur *g* de la fig. 5 *E*. Les petits cercles marqués dans les faisceaux vasculaires indiquent les vaisseaux ligneux, et par conséquent le xylème. La position des faisceaux devient ainsi parfaitement claire. Le bord *pp'* de la figure est extrêmement irrégulier, vu qu'il passe par les petites écailles peltées et leurs côtes, et aussi, çà et là, par les étamines et les pistils. De là, les nombreuses éminences verruciformes.

Revenons maintenant à notre fig. 1, et suivons la marche des faisceaux vasculaires du cercle intérieur, d'abord vers le bas, après quoi nous essaierons de la déchiffrer vers le haut. Pour la première partie de cette recherche, j'ai pratiqué dans l'une des moitiés longitudinales de mon spadice, aux points *a*, *b*, *c* et *d*, des coupes transversales, qui sont dessinées, à un faible grossissement, dans la fig. 5. Les figures ne représentent donc que des demi-coupes; mon spécimen étant jusqu'ici unique, je voulais conserver l'autre moitié, comme pièce de montre.

La fig. 5 *D* est une coupe prise à 2 cm au-dessus de l'extrémité inférieure de la cavité. Elle fait voir en *kk* la paroi de la cavité, et en *g* le cercle sous-jacent de faisceaux vasculaires. Ces faisceaux sont ici moins nombreux que dans la fig. 5 *E*, mais placés environ aux mêmes distances les uns des autres. Eux aussi tournent leur phloème du côté de la cavité.

La fig. 5 *C* est une coupe faite à peu de distance (1^{cm},5) au-dessous de la cavité. On y retrouve le cercle intérieur (*g*); il est devenu plus étroit et compte encore moins de faisceaux que dans la fig. 5 *D*, mais c'est évidemment le même cercle. Cela, d'ailleurs, était facile à voir sur la coupe longitudinale, et la fig. 3 le montre en *k*. Sur cette coupe fig 5 *C* les faisceaux tournent encore leur phloème du côté de l'axe du spadice, bien que celui-ci ne soit plus creux en ce point. Cette disposition est représentée, à un grossissement un peu plus fort, dans la fig. 6.

Fait-on maintenant des coupes plus basses, par exemple, en *b* et en *a* dans la fig. 1 (fig. 5 *B* et *A*), on voit comment ce cercle étroit et serré de faisceaux vasculaires retournés

passé peu à peu au cercle plus large, irrégulier, des faisceaux vasculaires largement espacés qui descendent dans la partie normale de ce spadice. L'orientation des faisceaux change, elle aussi, graduellement: çà et là leur plan de symétrie est placé obliquement par rapport aux coupes radiales de l'inflorescence, et finalement on les trouve le xylème tourné vers l'axe et le phloème faisant face à la périphérie. La coupe (fig. 5 A) ne se distingue alors plus, sous aucun rapport, de celle d'un spadice normal.

En résumé, nous voyons *que les faisceaux, qui doivent être regardés comme les traces foliaires des bractées placées dans la cavité, descendent en cercle serré tout autour de cette cavité et, arrivés au-dessous d'elle, se continuent avec le cercle médullaire des faisceaux vasculaires de la partie normale de l'inflorescence. Dans la portion supérieure de leur cours ils tournent leur phloème du côté de la cavité, dans la partie pleine du spadice ils prennent peu à peu la position normale des faisceaux vasculaires médullaires.*

Suivis dans leur trajet ascendant, les deux cercles de faisceaux vasculaires ne présentent pas grand'chose de particulier. Ils conservent leur même position jusqu'au bord supérieur de la cavité. Comme nous l'avons déjà mentionné, ce bord lui-même, mort de bonne heure, était entièrement desséché au moment où le spadice nous fut remis, de sorte que l'extrémité supérieure des cercles de faisceaux vasculaires se dérobaient à l'observation. Sur les coupes longitudinales du bord supérieur (fig. 8 et 9) on voit les deux cercles s'élever en restant à la même distance l'un de l'autre. Dans la fig. 8, la laciniure était épaisse et le tissu intermédiaire aux cercles détruit jusqu'à une certaine profondeur; dans la fig. 9, la laciniure était plus étroite, la distance des cercles moindre, et tout le tissu du bord supérieur était uniformément desséché.

Des faisceaux vasculaires tournant, comme ici, leur phloème vers l'axe de l'organe qui les renferme, sont rares dans le règne végétal. Chez les Pipéracées, il n'y a qu'un petit

petit nombre d'espèces où l'on rencontre cette disposition dans des cas normaux, et encore se présente-t-elle alors d'une manière en quelque sorte accidentelle, dans l'un ou l'autre faisceau vasculaire médullaire, jamais chez tous. En dehors de cette famille, je rappellerai en premier lieu les faisceaux vasculaires bicollatéraux (par exemple, ceux des Cucurbitacées) et les cas d'accroissement anormal en épaisseur chez les Dicotylédones, par exemple chez le *Tecoma radicans*. En second lieu, je citerai les tubercules radicaux des Légumineuses. Dans ces tubercules, en effet, les nombreux faisceaux vasculaires, placés en cercle, tournent, comme l'ont montré les recherches de M. Beyerinck ¹⁾, leur xylème en dehors et leur phloème vers le tissu central, riche en albumine, dit tissu bactéroïdien. Ici encore, tout comme dans notre spadice, ce renversement est évidemment en rapport avec la fonction.

Du point de vue morphologique, on pourrait présumer plus de conformité avec notre spadice dans l'inflorescence creuse du figuier, et, quoique s'en éloignant davantage, dans le torus creux des cynorrhodons (*Rosa*). Effectivement, chez ces derniers aussi, les faisceaux vasculaires intérieurs tournent leur phloème du côté de la cavité. Tout conduit d'ailleurs à faire croire que, dans les organes creux, le phénomène ne sera par rare.

J'ai finalement cherché si la littérature tératologique avait enregistré des cas de fasciation annulaire (inflorescences creuses et tiges creuses) pouvant être comparés à l'exemple ci-dessus décrit. De tels cas, toutefois, paraissent être extrêmement rares. Dans la *Vegetable Teratology* de M. Masters, je n'ai trouvé mentionné que le suivant (p. 590):

„*Tubular Stem*. A species of *Sempervivum*, exhibited by Mr. Salter, of Hammersmith, at one of the summer exhibitions of flowers at the Royal Horticultural Society in 1868,

¹⁾ M. W. Beyerinck, *Bot. Zeitung*, 1888, p. 728.

under the name of *S. Bollei*. In this plant the leaves appeared to be arranged some on the outside, others on the inside of an erect hollow cilinder, some six inches in height. The oldest leaves were outside, the youngest within, so that the appearance presented was as if the summit of the axis had been pushed down or drawn in."

Des fasciations annulaires ont été décrites par M. Michelis pour le *Taraxacum officinale* ¹⁾. Elles paraissent avoir été observées aussi chez quelques autres plantes ²⁾.

Le spadice creux trouvé par M. Wilke était une pièce unique. Mais l'expérience acquise en matière de tératologie autorise peut-être l'espoir que, sur le pied qui a produit ce spadice, le phénomène se reproduira quelque jour, et que même, par un examen attentif, on le retrouvera tôt ou tard chez des plantes alliées. Si cet espoir se réalisait, il importerait d'étudier un pareil spadice creux dans un état aussi jeune que possible, afin de pouvoir jeter quelque jour sur l'histoire du développement de ce curieux phénomène.

EXPLICATION DES FIGURES.

(Pl. XII).

Toutes les figures (à l'exception de la fig. 2) ont été prises sur une inflorescence creuse de *Peperomia maculosa*, cueillie par M. J. F. Wilke dans une des serres du Jardin zoologique de Rotterdam.

Fig. 1. Le spadice creux. De *c* jusqu'à *d* le spadice a été fendu longitudinalement et l'une des moitiés a été enlevée, de sorte qu'on voit en *k* la pointe de la cavité. Sur cet espace est figuré le cercle intérieur des faisceaux vasculaires. En *e* a été retranchée l'une des laciniures.

¹⁾ *Botanische Zeitung*, 1873, p. 334, et 1885, p. 440.

²⁾ Braun, *Das Individuum der Pflanze*, p. 56.

La laciniure 9 a été détachée de 8 et fléchie latéralement. Les deux laciniures 8 cohèrent encore à leur sommet. Dans la cavité ouverte (au-dessus de *e*) on voit de nombreuses graines.

a, *b*, *c*, *d*, *e* sont les points où ont été faites les coupes transversales pour la fig. 5; 8 et 9 indiquent les points par lesquels ont été menées les coupes fig. 8 et 9. ($\frac{1}{2}$).

Fig. 2. Sommet d'un spadice normal d'une espèce très voisine, le *Peperomia eburnea*, comme terme de comparaison avec la fig. 1. ($\frac{1}{2}$).

Fig. 3. Coupe longitudinale du spadice creux, prise entre *c* et *d* de la fig. 1, pour faire voir l'extrémité *k* de la cavité. Demi-schématique. *f* cercle extérieur des faisceaux vasculaires, *g* cercle intérieur id. (4/1).

Fig. 4. Face interne de la laciniure retranchée en *e* (fig. 1), prise près du sommet. *ss* bractées peltiformes, *m* étamines, *v* ovaires. La flèche est dirigée vers le bord supérieur de la cavité. (12/1).

Fig. 5. Coupes transversales d'une des moitiés longitudinales du spadice creux. *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, prises aux niveaux correspondants *a*, *b*, *c*, *d* et *e* dans la fig. 1. *f* cercle extérieur des faisceaux vasculaires, *g* cercle intérieur id., *kk* la cavité. (4/1).

Fig. 6. Le cercle intérieur des faisceaux vasculaires (*g.g*) de la préparation fig. 5 *C*, grossi plus fortement. On voit que les faisceaux vasculaires, tournent leur phloème du côté de la cavité. (20/1).

Fig. 7. Une portion du cercle intérieur de faisceaux vasculaires (*g g*) de la préparation fig. 5 *E* (indiquée dans cette figure par la petite ligne près de 7), grossie plus fortement. *g.g* cercle intérieur de faisceaux vasculaires, *g'.g'* cordons des traces foliaires des bractées, *p.p'* paroi interne de la cavité, tapissée de bractées, de côtes et de fleurs. (20/1).

Fig. 8 et 9. Coupes longitudinales par le bord supérieur du spadice creux, faites en 8 et en 9 de la fig. 1. *f* cercle extérieur de faisceaux vasculaires, *g* cercle intérieur id. *a* la partie morte et presque entièrement desséchée du bord supérieur.

SUR LA DURÉE DE LA VIE DE QUELQUES GRAINES,

PAR

HUGO DE VRIES.

La plupart des graines, lorsqu'elles sont conservées à l'état sec, perdent dans l'espace de quelques années la faculté germinative. Ordinairement, cela arrive déjà au bout de trois ou quatre ans, mais, en général, de telle façon que les graines de la même espèce ne meurent pas toutes à la fois. Le plus souvent, il y en a quelques-unes dont la vitalité persiste beaucoup plus longtemps que celle de la grande majorité. Ces individus plus résistants restent parfois en vie pendant dix ou douze ans, et même, dans un très petit nombre de cas, encore plus longtemps.

Dans l'hiver de 1871—1872, j'avais reçu du jardin botanique de Leyde une série de graines, qui y avaient été récoltées l'automne précédent. Elle appartenaient à environ quatre-vingts espèces; chacune de ces espèces était représentée par une assez grande quantité de graines, sauf celles dont les graines avaient une grosseur telle, que le sachet, de dimension ordinaire, n'en pouvait contenir qu'un petit nombre.

Par des circonstances fortuites, ces graines ne purent être employées à l'usage pour lequel elles m'avaient été envoyées, de sorte que l'envoi ne fut pas même ouvert. Dans cet état, il fut conservé, sans soins particuliers, mais à sec, durant une suite d'années, puis finalement consacré à une expérience sur la durée de la vie de ces graines.

A cet effet, la moitié des graines de chacune des espèces, fut semée, au commencement d'avril 1888, dans le Laboratoire de physiologie végétale. Chaque espèce occupait un pot à fleur particulier; les pots furent placés dans un endroit bien éclairé, où, à l'origine, la température fut maintenue artificiellement à environ 16° C. Autant que possible, on veilla à ce que les conditions fussent des plus favorables à la germination.

Le résultat de l'expérience fut que, parmi toutes ces graines, qui avaient été conservées pendant *dix-sept* hivers, il n'y avait que deux espèces qui continssent encore des individus susceptibles de germer, savoir:

1° *Erodium Ciconium* et

2° *Nicandra Physaloides*.

De la première de ces espèces, une seule graine germa; de la seconde, quatre graines levèrent. Ces cinq plantes furent transplantées, aussitôt que possible, dans le jardin, où, à l'exception de deux *Nicandra*, elles se développèrent très vigoureusement. Dès les premiers jours de juillet, elles fleurirent. A la fin de septembre, l'*Erodium Ciconium* présentait six tiges longues d'environ 80^{cm}, qui portaient une profusion de fleurs et de graines. Deux pieds de *Nicandra* étaient robustes, hauts de plus d'un mètre, richement ramifiés, à tige épaisse de 2 cm, et surchargés de fruits. Les deux autres pieds étaient grêles, n'atteignaient que 35—40 cm de hauteur et n'avaient produit que peu de fruits. De ces deux derniers exemplaires je ne recueillis pas de graines, mais j'en récoltai des deux pieds robustes, ainsi que de l'*Erodium*.

Les autres pots à fleur furent soignés et surveillés tout l'été, mais par une seule espèce n'y germa. Dans l'idée que peut-être les graines à vitalité persistante étaient aussi celles qui devaient séjourner longtemps en terre avant de donner des signes de vie, je gardai encore les pots pendant l'hiver et l'été suivants, jusque vers le 1^{er} juillet. Mais, même au second printemps, je ne vis rien apparaître.

Les espèces étudiées étaient les suivantes:

Alyssum edentulum, W. K.	Datura inermis, Jacq.
Ainsworthia trachycarpa, Bois.	Datura Stramonium, L.
Amethystea coerulea, L.	Digitaria humifusa, Pers.
Amaranthus Bourgaei, L.	Elsholtzia cristata, W.
Anagallis arvensis, L.	Emex spinosa, Campd.
Anthriscus Cerefolium, Hoffm.	Ervum Ervilia, L.
Anthemis arvensis, L.	Euzomum erucoides, Spach.
Arthrolobium scorpioides, D.C.	Fagopyrum esculentum,
Astragalus edulis, Dur.	Moench.
Avena barbata, Brot.	Galium tricorné, With.
Axyris amarantoides, L.	Garidella Nigellastrum, L.
Barkhausia rubra, Moench.	Geropogon glaber, L.
Bidens foeniculacea, D. C.	Gilia tricolor, Bth.
Bidens tripartita, L.	Godetia Cavanillesii, Spach.
Bifora radians, Rbst.	Hordeum distichon, L.
Biserrula Pelecinus, L.	Lallemantia peltata, F. et M.
Bowlesia geraniifolia, Schlecht.	Lathyrus annuus, L.
Brizopyrum siculum, Lk.	Lepidium sativum, L.
Bromus tectorum, L.	Linaria triphylla, L.
Bunias macroptera, Rchb.	Lupinus venustus, Hort.
Bupleurum semicompositum,	Malva crispa, L.
L.	Myagrurn perfoliatum, L.
Calendula arvensis, L.	Nicotiana dilatata, Lk.
Carduus pycnocephalum, L.	Nigella sativa, L.
Centrospermum chrysanthum,	Onobrychis Caput Galli, L.
Spr.	Omphalodes linifolia, Moench.
Chrysanthemum, Roxburghii,	Panicum miliaceum, L.
Desf.	Papaver somniferum, L.
Cicercula Cicera, Alf.	Phaseolus Hernandezii, Savi.
Convolvulus tricolor, L.	Picris pauciflora, W.
Crepis biennis, L.	Plantago Psyllium, L.
Crupina vulgaris, Pers.	Polygonum orientale, L.
Cynosurus echinatus, L.	Rhagadiolus edulis, Gaertn.

Scandix affinis, Koch.	Tordylium apulum, L.
Securigera Coronilla, D. C.	Triticum compactum, Host.
Silene Hornemanni, Steud.	Urtica pilulifera, L.
Silybum eburneum, Coss. et Dur.	Valerianella coronata, Desf.
Sogalgina trilobata, Cass.	Veronica Buxbaumii, Ten.
Solanum nigrum, L.	Vicia atropurpurea, Desf.
Succovia balearica, L.	Viola tricolor, L.
Tagetes erecta, L.	Xanthium saccharatum, Wallr.
Tetragonolobus purpureus, Moench.	Zea Mais, L.

Je pensai qu'il y aurait quelque intérêt à examiner les graines produites par les trois plantes dont il a été question plus haut, issues de semences conservées pendant près de 17 ans. En effet, s'il est vrai qu'un cours lent des processus vitaux dans la graine sèche corresponde à une longue durée de cette vie en apparence assoupie, il était permis de présumer que les graines nées de mes plantes auraient, elles aussi, un développement plus tardif que les graines ordinaires de la même espèce.

J'ai donc, au printemps de 1889, comparé la vitesse de germination de mes graines avec celle d'autres graines des mêmes espèces de plantes, provenant d'un nombre aussi grand que possible de jardins botaniques différents et obtenues par le commerce d'échanges de l'hiver 1888—89.

Du *Nicandra physaloides* j'avais reçu des graines aptes à germer de Cracovie, Klausenbourg, Berne, Lyon, Genève, Bonn, Leyde et Groningue. Les échantillons des trois premières de ces localités ont germé en cinq jours, ceux des autres en huit; c'est-à-dire: ils ont donné dans cet intervalle un nombre de jeunes plantes si considérable, que les quelques graines levées les jours suivants ne l'augmentèrent pas d'une manière sensible. Des graines produites par les pieds de *Nicandra* issus de semence vieille de 17 ans, je semai une très grande quantité. La germination ne commença ici qu'au bout de huit jours,

concurrentement avec celle des cinq derniers des échantillons spécifiés ci-dessus. Mais dès ce jour elle augmenta progressivement; sans cesse de nouvelles jeunes plantes venaient s'ajouter aux premières, de sorte que chaque jour le nombre en croissait visiblement, et cela continua ainsi pendant environ trois semaines. Ensuite, l'augmentation devint plus lente, mais durant plusieurs semaines encore il ne se passa presque pas de jour sans que de nouvelles plantules apparussent.

Pour l'*Erodium Ciconium*, je ne disposais que d'échantillons contenant chacun de 20 à 25 graines. Ceux de *Marbourg* et de *Iéna* furent les seuls qui germèrent rapidement et assez complètement. Au bout de quatre jours, le nombre des graines levées était respectivement de 5 et de 4; au bout de dix jours, respectivement de 14 et de 8. Les échantillons de *Hambourg* et de *Lyon* germèrent plus lentement et ne donnèrent, en trois semaines, que 6 et 4 jeunes plantes; les autres échantillons germèrent encore plus mal. Aucun de ceux-ci n'offrait donc un terme de comparaison suffisant.

Des graines récoltées sur le pied d'*Erodium Ciconium* dont il a été parlé plus haut, aucune ne germa avant le cinquième jour; ensuite, presque journellement quelques jeunes plantes sortirent de terre. Au bout de trois semaines le nombre s'en élevait à 32, et deux semaines plus tard à environ 40—50. On retrouvait donc ici la même lenteur de germination que chez les graines de *Nicandra* récoltées par moi.

Les pieds de *Nicandra* et d'*Erodium* obtenus de graines vieilles de 17 ans ont donc donné des graines dont la germination marchait avec une lenteur évidente. Bien entendu, on ne peut encore tirer une conclusion définitive de ces faits; pour cela, des expériences beaucoup plus nombreuses seraient nécessaires.

En terminant je mentionnerai encore une expérience que j'ai faite en vue de me former une idée, pour un cas déterminé, du temps pendant lequel des graines doivent rester en terre avant de germer. L'expérience a porté sur des

graines d'*Oenothera Lamarckiana*, récoltées, en septembre 1886, sur des pieds croissant près de Hilversum. Beaucoup de ces graines étant vides, il fallut en semer plusieurs milliers pour pouvoir espérer un résultat net.

Le semis eut lieu le 14 mars 1887. A des intervalles successifs d'un mois, les graines qui avaient germé furent arrachées et comptées. Pendant l'été de 1887, il germa :

Mars—Avril	908	graines.
Avril—Mai	288	„
Mai—Juin	27	„
Juin—Juillet	37	„
Juillet—Septembre	130	„
Septembre—Octobre	6	„

De nombreuses graines germèrent donc pendant les deux premiers mois; ensuite, le nombre en fut relativement petit, et après la mi-septembre il n'y en eut plus que très peu. Pendant l'hiver suivant, il germa encore quelques graines de temps en temps. Vers la mi-mars 1888, la culture fut remplacée dans des conditions favorables. Le dénombrement des graines germées donna alors :

15 Mars—1 ^{er} Avril	272	graines.
1 ^{er} Avril—15 Avril	231	„
Avril—Mai	152	„
Mai—Juin	7	„
Juin—Juillet	1	graine.
Juillet—Septembre	1	„

Durant le second hiver, il y eut encore quelques rares graines qui germèrent. Lorsque ensuite, vers la mi-mars, la culture se trouva de nouveau dans de bonnes conditions, le phénomène observé les deux années précédentes ne se répéta pas, car on ne vit plus germer que très peu de graines. Les

choses restèrent dans cet état jusqu'à ce que, en juillet 1889, on mit fin à l'expérience.

Des expériences ultérieures devront décider si les graines qui germent les premières perdraient aussi les premières leur faculté germinative lorsqu'elles sont conservées à l'état sec, et si, inversement, les graines qui dans la terre humide se développent le plus lentement auraient aussi, à l'état sec, gardé le plus longtemps leur vitalité. Les faits qui viennent d'être communiqués tendent à faire croire à la possibilité d'une pareille relation.

CULTURES SUR GÉLATINE D'ALGUES VERTES UNICELLULAIRES;

PAR

M. W. BEYERINCK. ¹⁾

Le 10 avril 1889, je remarquai que certaines eaux stagnantes, près de Delft, étaient colorées en vert intense ²⁾ par des algues extrêmement petites. Ces algues étaient d'une ténuité telle, qu'elles passaient très complètement à travers un double papier à filtre de Suède, de sorte que l'eau filtrée restait presque aussi verte que l'eau primitive.

Comme je désirais depuis longtemps, en vue de certaines expériences sur le dégagement d'oxygène par la chlorophylle, avoir en ma possession des cultures pures d'algues vertes unicellulaires, et qu'à plusieurs reprises déjà j'avais vainement essayé d'isoler les gonidies des lichens, je me sentis poussé à répéter ces expériences avec l'eau verte en question. Cette tentative fut couronnée de succès, en sorte que de deux espèces d'algues je possède maintenant des cultures suivies;

1) Ce travail résume seulement une partie de mes recherches sur le même sujet, qui vont paraître prochainement dans la *Botanische Zeitung*.

2) A l'œil, la couleur verte était à peu près la même que celle de l'herbe de la rive: à travers une couche d'eau de quelques centimètres d'épaisseur, une page imprimée ne se laissait plus lire. Durant l'automne de 1889, ces eaux vertes s'étaient trouvées dans un état de putréfaction violente: elles dégageaient alors des gaz et étaient colorées en noir. Au commencement de juin, les organismes verts commencèrent à disparaître, et vers la fin de ce mois il ne restait plus trace du phénomène. Conservée dans des vases en verre, au laboratoire, l'eau laissait promptement déposer les cellules vertes, qui mouraient au bout d'environ 15 jours.

une troisième forme, que j'avais également réussi à isoler, à été délaissée.

L'examen microscopique m'apprit qu'un assez grand nombre d'espèces d'algues vertes unicellulaires, appartenant toutes à l'ordre des *Palmellaceae* de Naegeli, contribuaient à produire la couleur verte de l'eau. De beaucoup la plus commune, parmi ces espèces, était une *Protococcacea*, que je crois nouvelle bien que très proche du *Chlorococcum protogenitum* Rabenhorst, connu comme l'un des éléments de la „matière verte de Priestley”, qu'on trouve, sous la forme d'un enduit vert, sur la paroi de flacons d'eau distillée longtemps exposés à la lumière ¹⁾. J'appellerai cet organisme *Chlorella vulgaris*. Venait ensuite, sous le rapport de l'abondance, une espèce de *Scenedesmus*, le *Sc. acutus* Meyen; ces sont ces deux espèces-là que j'ai isolées. J'ai trouvé, en outre, le *Rhaphidium fasciculatum* Naeg. et quelques autres espèces de *Scenedesmus*, parmi lesquelles *Sc. obtusus* Meyen et *Sc. caudatus* Kützing. Toutes ces algues renferment de la chlorophylle verte, ne produisent pas de zoospores et sont elles-mêmes immobiles ²⁾.

En raison de la profusion et de la rapidité de multiplication des bactéries aquatiques qui accompagnent les algues

¹⁾ Outre cette espèce, la matière verte de Priestley contient, comme éléments essentiels, le *Chlorella infusionum* Menegh. et le *Pleurococcus vulgaris* Menegh., puis, en quantité moindre, quelques autres organismes verts

²⁾ A l'occasion de ces observations, je donne ici les noms des „Infusoires” qui, d'après Ehrenberg (*Die Infusionsthierehen als vollkommene Organismen*, p. 122, Berlin 1838), peuvent donner lieu à la coloration verte des eaux stagnantes. Ce sont: *Monas bicolor*, *Uvella Bodo*, *Glenomorum tingens*, *Phacolomonas Pulvisculus*, *Cryptomonas glauca*, *Cryptoglena conica*, *Pandorina Morum*, *Gonium pectorale*, *Chlamidomonas Pulvisculus*, *Volvox Globator*, *Astasia sanguinea* (jeune), *Euglena sanguinea* (jeune), *Euglena viridis*, *Chlorogonium euchlorum* et *Ophrydium versatile*. Toutes ces espèces sont douées de motilité. Les algues ci-dessus nommées étaient indubitablement connues d'Ehrenberg, mais, privées de motilité et n'étant donc pas des „animalcules” infusoires, elles n'ont pas été mentionnées par lui.

vertes, la séparation de celles-ci, moins nombreuses et à croissance beaucoup plus lente, est une tâche qui demande de la patience et des soins assidus. Voici comment je m'y suis pris.

Avant de pouvoir entreprendre l'isolement proprement dit, il fallait savoir si les algues vertes possédaient la faculté de se reproduire dans la gélatine. Cette question fut tranchée dans le sens de l'affirmative par les expériences préliminaires suivantes. Une petite quantité de l'eau verte, mêlée à une quantité trois fois plus grande d'une dissolution à 20% de gélatine dans l'eau des dunes, fut coulée en couche mince, puis refroidie. Il en résulta, après coagulation, une plaque de gélatine uniformément colorée en vert clair, dans laquelle tous les organismes de l'eau se trouvaient en nombre immense. Examinant journellement la couleur de cette plaque, qui était exposée devant une fenêtre à la lumière du ciel, je vis, dès le cinquième jour, que le vert avait gagné en intensité, et l'observation microscopique m'apprit que les cellules vertes s'étaient converties en petites colonies de deux à huit cellules. Il est vrai que toute la couche de gélatine commençait à diffuser sous l'action des bactéries liquéfiantes, mais la preuve n'en était pas moins fournie que la séparation devait être possible. Cette séparation fut maintenant effectuée de la manière suivante.

De l'eau puisée dans les canaux de la ville fut bouillie, sans addition de quelque autre aliment, avec 10 % de gélatine, puis mêlée, avant la coagulation, avec une petite goutte de l'eau verte. Un pareil terrain de culture est si pauvre en azote assimilable et en acide phosphorique, que toutes les bactéries non liquéfiantes ne s'y développent qu'imparfaitement. Si l'on n'y a introduit qu'une trace de l'eau chargée d'algues, le nombre des colonies de bactéries liquéfiantes peut être assez faible pour que, même après 15 jours ou trois semaines, des portions notables des plaques de gélatine soient encore restées à l'état solide. Or, dans ces îlots, au bout d'un pareil temps, les colonies de nos algues se laissent reconnaître à la loupe,

sous l'apparence de points vert foncé. Par une chance favorable, les cellules de ces colonies ont très peu de cohérence, de sorte que, dans une nouvelle gélatine nutritive, le partage s'en fait aisément, et que leur séparation complète d'avec les bactéries n'offrit aucune difficulté ultérieure. Je me suis borné, dans ces essais, aux deux espèces ci-dessus nommées, le *Chlorella vulgaris* et le *Scenedesmus acutus*. Bien que je continue la culture de cette dernière, je n'en ai pas fait usage pour les expériences subséquentes et je n'en dirai que peu de chose.

Scenedesmus acutus.

La propriété la plus remarquable de cet organisme est celle de sécréter un enzyme tryptique, faisant lentement diffuser la gélatine de culture, faculté assurément inattendue chez une algue verte vivant librement dans l'eau. Les cellules sont fusiformes, à extrémités courtes et pointues. Le corps chlorophyllien colore en vert toute la cellule, à l'exception d'une tache claire dans la partie médiane, épaisse; outre une fine granulation, on peut ordinairement y distinguer une soi-disant vésicule chlorophyllienne, le pyrénocyste. La multiplication se fait exclusivement par division, au moyen de cloisons placées obliquement par rapport à la longueur des cellules. Elle s'accompagne toujours, comme chez les *Chlorella*, de la rupture et du dépouillement de la paroi de la cellule-mère. Aussi trouve-t-on, dans les cultures anciennes, un grand nombre de petites membranes, présentant les réactions ordinaires de la cellulose. En traitant les cellules par l'iode, on découvre avec quelque peine, dans la chlorophylle, une partie irrégulièrement astériforme, qui prend une teinte brun-violet et constitue probablement un aliment de réserve, voisin de l'amidon (paramylum?). Dans les vieilles cultures sur gélatine, les cellules prennent de plus en plus une forme ellipsoïdale, gonflent un peu et perdent leurs extrémités pointues; dans cet état, elles tombent au fond de la gélatine liquéfiée, et au-

dessus de la masse verte ainsi formée se trouve alors un liquide limpide, qui ne contient pas de sucre. Je n'ai pas vu, dans mes cultures, de cellules incolores. Passons maintenant à ce qui concerne l'espèce nommée, ci-dessus, en premier lieu.

Chlorella vulgaris.

Dès le premier examen microscopique de l'eau verte, j'avais été frappé de la grande analogie que les algues vertes à cellules sphéroïdales, contenues dans cette eau, présentaient avec les „zoochlorelles” des animaux inférieurs d'eau douce, et cette analogie avait avivé mon désir d'arriver à des cultures pures. Après six semaines d'expérimentation prudente, je me trouvai, le 16 juin, en possession de lignes de culture absolument pures, qui ont fourni et fournissent encore (octobre 1889) abondance de matériaux pour des expériences nouvelles.

Notre organisme ne fond pas la gélatine de culture, et en aucune circonstance il ne paraît devenir capable de le faire. Je possède actuellement de belles cultures sur les masses nourricières suivantes ¹⁾:

- 1) 1 % de gélatine liquéfiée par du pancréas.
0,5 „ de nitrate d'ammoniaque.
0,5 „ de phosphate de potasse.
90 „ d'eau.
Le tout coagulé par 8% de gélatine.
- 2) 1 % de sucre de canne.
0,2 „ d'asparagine.
0,8 „ de peptone.
90 „ d'eau.
Coagulé par 8% de gélatine.
- 3) 90 % d'eau.
0,5 „ d'asparagine.
0,5 „ de peptone.
Coagulé par 8% de gélatine.

¹⁾ La réaction est toujours neutre ou très faiblement acide.

- 4) 89 % d'extrait de malt.
2,9 „ de glucose.
0,05 „ de peptone.
0,05 „ d'asparagine.
Coagulé par 8 % de gélatine.
- 5) 91 % d'eau.
0,5 „ de fécule soluble.
0,5 „ d'asparagine et de peptone.
Coagulé par 8 % de gélatine.
- 6) 92 % d'eau de canal.
Coagulé par 8 % de gélatine.

Dans tous ces milieux si divers le développement eut lieu, à ma grande surprise, avec une vitesse à peu près égale; seule, la couleur des lignes de culture présentait des différences notables. Le vert le plus foncé se voyait sur le quatrième mélange, donc dans l'aliment le plus concentré; mais, à l'examen microscopique, il se trouva que précisément cette culture à coloration particulièrement intense renfermait le plus de cellules incolores. Les cultures sur le cinquième et le sixième terrain nourricier étaient celles qui offraient le plus d'uniformité dans l'image microscopique des cellules, de sorte que la concentration moindre de l'aliment paraît exercer une action favorable sur l'état des cellules les plus faibles. Après environ six semaines de progrès très lent, l'accroissement s'arrêta, et, par l'addition de matières variées, je n'ai pas réussi à raviver dans ces vieilles cultures les divisions cellulaires; néanmoins, si on en prélève une partie et qu'on la transporte sur une gélatine nourricière fraîche, elle se remet à croître, jusqu'à ce que la susdite limite soit atteinte. Le même phénomène s'observe chez beaucoup d'espèces de bactéries, et il indique probablement la nécessité, pour le développement, de certaines matières, jusqu'ici inconnues, existant en petite quantité dans l'aliment, c'est-à-dire, pour notre cas, évidemment dans la gélatine.

En vue d'un but qui sera exposé plus loin, j'ai fait avec

notre *Chlorella* un certain nombre d'essais de culture dans des liquides. Dans l'eau de canal stérilisée, le développement marche avec lenteur, quoique, sous un éclairage favorable, le nombre des cellules nouvellement formées soit grand. Une très notable accélération de l'accroissement a toutefois été obtenue en ajoutant préalablement à l'eau 1 % de gélatine, qui avait été mise en liquéfaction, à 40° C, par un peu de poudre de pancréas. Il se produit ainsi une liqueur jaune pâle, dans laquelle le *Chlorella* forme en trois ou quatre semaines un dépôt d'un vert très foncé, qu'on peut facilement recueillir par la décantation du liquide clair surnageant. L'addition, à ces cultures, de nitrate d'ammoniaque et de phosphate de potasse n'eut aucun effet appréciable. Les cellules se développent d'une manière très uniforme dans ces liquides; un petit nombre seulement perdent leur couleur.

Comme je désirais faire vivre mon algue en présence de bactéries lumineuses, et que celles-ci sont adaptées à l'eau de mer, j'ai cherché jusqu'à quel point son développement peut s'opérer dans cette eau. L'expérience m'a montré que dans l'eau de mer bouillie le développement est réellement possible; les segmentations s'y font toutefois beaucoup plus lentement que dans l'eau ordinaire et l'aspect des cellules change notablement. ¹⁾ Tandis, en effet, que dans l'eau de canal bouillie la chlorophylle est appliquée comme corps testacéiforme sur quelque point de la paroi de la cellule, qui partout ailleurs est incolore, on ne voit dans l'eau de mer que des cellules granuleuses, uniformément colorées en vert et à noyau bien distinct. Les cellules sont aussi, dans ce dernier cas, unies entre elles beaucoup plus solidement qu'elles ne le sont dans l'eau de canal, de sorte qu'elles forment des assemblages rappelant les arbuscules bien connus de la levûre. L'addition de 1 % de gélatine liquéfiée par du pancréas produit tempo-

¹⁾ Note postérieure. Après quelque temps toutes les cellules meurent; le symbiose des bactéries lumineuses avec cet *Chlorella* est impossible.

rairement, dans l'eau de mer, le même effet favorable que dans l'eau de canal. La gélatine nourricière sur laquelle peuvent croître les bactéries lumineuses, et qui outre 3 % de sel marin contient encore différentes autres matières, a été trouvée impropre à entretenir la vie du *Chlorella*; les lignes d'inoculation tracées sur ce mélange n'ont pris aucun accroissement, mais n'ont pas tardé à se décolorer complètement, puis à mourir. La mort n'eut toutefois lieu qu'au bout de plusieurs semaines. Si l'on peut conclure de là qu'il sera difficile ou impossible de faire se développer conjointement le *Chlorella* et les bactéries lumineuses, il est pourtant facile — l'expérience me l'a appris — de faire dégager par le *Chlorella*, dans une gélatine nourricière rendue lumineuse par les bactéries, de petites quantités d'oxygène.

Bien que, comme on le verra plus loin, je n'aie pu encore en donner la preuve certaine, je suis convaincu que le *Chlorella* doit être, sinon identique, du moins étroitement allié aux zoochlorelles de *Hydra viridis*, de *Paramaecium Bursaria*, et probablement de beaucoup d'autres Protozoaires verts. Cette opinion est fondée sur le mode de multiplication. Pour les zoochlorelles de *Hydra* et de *Paramaecium*, j'ai suivi de près la multiplication au sein de gouttes liquides suspendues dans des cellules de verre, où le corps de ces animaux se trouvait à l'état finement broyé; j'ai ainsi trouvé ce processus parfaitement identique avec ce que j'avais observé chez le *Chlorella* dans les liquides de culture et dans la gélatine nourricière. Dans tous les deux, la multiplication se fait des deux manières suivantes. ¹⁾.

1. Dans quelques cellules plus grandes, qui pour l'une ou l'autre raison se trouvent dans des conditions vitales peu

¹⁾ La multiplication des zoochlorelles a été vue pour la première fois, en 1873, par M. Balbiani, chez le *Stentor polymorphus* (Claude Bernard, *Leçons sur les phénomènes de la vie*, T. I. p. 213, Pl., p. 380; 1878). M. Balbiani donne des figures des deux processus de division indiqués par moi.

favorables, la division s'opère par segmentation, comme celle des grains chlorophylliens ordinaires. Les deux cellules filles qui en résultent peuvent être de taille différente. Ce mode de division doit être regardé comme anormal. Je n'ai pu y observer le dépouillement de la paroi de la cellule mère.

La multiplication normale du *Chlorella* a lieu de la façon suivante. Après que le corps chlorophyllien lenticulaire, de concert probablement avec le protoplasma incolore, s'est divisé d'abord en deux, puis en quatre et finalement en huit parties égales, dont le volume total n'est pas plus grand que celui du chromatophore primitif, la paroi de la cellule mère, qui enveloppe le tout, mais qui s'est déjà rompue lors de la première bipartition, se détache à l'état de fine membrane incolore. Les 8 petits protoplastes, ainsi mis en liberté, s'arrondissent rapidement, montrent, comme la cellule mère, un corpuscule chlorophyllien lenticulaire ou testacéiforme et une partie incolore, et s'accroissent ensuite de manière à avoir bientôt atteint la taille normale, après quoi la division peut se répéter.

Dans quelques cas, la division ne va pas au-delà de la formation de quatre cellules filles; parfois, après la seconde segmentation, quelques-uns de ses produits subissent un arrêt de développement, d'où peuvent résulter des familles de 5, 6 ou 7 individus; toujours, néanmoins, la paroi de la cellule mère finit par être rejetée.

Les mêmes phénomènes peuvent s'observer chez les zoochlorelles de *Hydra viridis*, sauf que la division cesse avant que le nombre huit soit atteint, et que le dépouillement de la paroi de la cellule mère n'a pas été vu.

Chez un organisme très voisin du *Chlorella*, à savoir le *Cystococcus humicola*, découvert et décrit par Nägeli ¹⁾, la segmentation, au lieu de s'arrêter quand le nombre huit a été

¹⁾ *Gattungen einzelliger Algen, physiologisch und systematisch bearbeitet*, pag. 84, Tab. III E, 1840.

atteint, peut continuer et fournir un grand nombre de très petites cellules filles.

Les autres caractères morphologiques des zoochlorelles de *Paramaecium* et de *Hydra*, par exemple la présence d'un noyau cellulaire et la forme des corps amyloïdes inclus dans les chromatophores et prenant avec l'iode une couleur brune ou brun clair, je les ai retrouvés, tout semblables, chez le *Chlorella*.

Tous ces faits m'ont convaincu que les zoochlorelles ordinaires ne peuvent guère être que des formes appartenant au genre *Chlorella*. A la vérité, bien que je ne doute pas que cela me réussisse un jour, je n'ai pu jusqu'à présent fournir la preuve directe de cette identité. Plusieurs expériences, faites avec beaucoup de soin, en vue d'amener le développement en colonies, dans une gélatine de culture, des chlorelles de *Paramaecium*, *Spongilla* et *Hydra*, n'ont donné aucun résultat. Ces expériences, toutefois, présentent plus de difficultés qu'on ne serait disposé à le croire au premier abord. En premier lieu, on a à lutter avec l'immense quantité de bactéries qui existent sur ou dans le corps des animaux et dont beaucoup font diffuser la gélatine, d'où résulte l'inconvénient suivant. Quand on broie le corps de ces animaux, ce qui est nécessaire pour mettre les chlorelles en liberté, il se produit une substance protoplasmique visqueuse, qui ne se laisse pas facilement diviser dans l'eau ou dans la gélatine de culture; par suite, les chlorelles sont très difficiles à séparer des bactéries adhérentes, qui, dès que l'accroissement commence, et précisément aux points où des chlorelles se trouvent dans la gélatine, liquéfient celle-ci et font échouer l'expérience. Ensuite, il n'est nullement prouvé que la force de végétation des chlorelles soit la même que celle des algues vivant en liberté; je regarde comme possible, au contraire, qu'elle ait subi, par le séjour dans le protoplasma animal, une diminution, qui ralentirait, même sous des conditions favorables, le développement ultérieur. En tout cas, il est certain que

dans le corps de l'*Hydra viridis* les chlorelles sont en partie dans un état de désorganisation, et à cet égard je puis communiquer l'observation suivante, qui ne manque pas d'intérêt.

Les chlorelles de l'*Hydra*, ainsi qu'on l'a déjà remarqué depuis longtemps, ne se trouvent pas *entre* les cellules de l'entoderme, mais à l'intérieur de ces cellules, et, suivant M. Hamann, on les rencontre même dans les cellules reproductrices. Dans les grandes cellules amiboïdes, il est facile de trouver les chlorelles en mouvement, portées par le courant du protoplasma. Souvent une même cellule contient tout un groupe de chlorelles, composé d'individus de taille très différente. Or, en examinant avec beaucoup de soin les cellules du corps de l'*Hydra viridis*, on découvre dans un grand nombre d'entre elles des grains de pigment rouge foncé, lesquels sont excessivement petits, mais pas plus petits que les chlorelles vertes les plus petites. Les plus gros de ces grains de pigment rouge laissent distinguer une vésicule incolore et un chromatophore rouge, excentrique. Par une étude microscopique attentive, je me suis assuré qu'ils sont étrangers au protoplasma de l'*Hydra* et constituent des états de désorganisation des chlorelles. Ce fait, absolument hors de doute, se constate le mieux par l'observation de celles des cellules du corps de l'Hydre qui, outre les grains de pigment rouge, renferment aussi des chlorelles; on voit alors, en effet, que les chlorelles sont unies par tous les degrés de passage aux grains de pigment, et que ceux-ci ne peuvent donc être que de petites chlorelles, dont les chromatophores ont échangé leur matière colorante chlorophyllienne contre de l'haemochrome. Que les grains de pigment sont des états d'involution, produits d'une action digestive que le protoplasma animal a exercée sur les chlorelles les plus petites, voilà qui me paraît certain. D'après ces observations, je regarde comme probable que toutes les chlorelles, même les normales, sont exposées à une certaine influence nuisible, qui affaiblit leur vitalité comparativement à celle des formes de *Chlorella*

à vie libre, et qui rend difficile leur culture sur gélatine. Cette manière de voir est en accord avec une communication de M. Kleinenberg, suivant laquelle les grains pseudo-chlorophylliens de l'*Hydra* sont digérés comme un aliment ordinaire ¹⁾. Je me propose, au reste, de recommencer les essais de culture avec la chlorophylle de l'*Hydra* et d'autres espèces animales.

Expériences faites avec le *Chlorella*.

Quand le dépôt vert d'une culture liquide ²⁾ de *Chlorella* est mélangé avec de la gélatine fondue, on peut, en laissant coaguler cette masse dans des éprouvettes ou en couches minces entre deux carreaux de vitre, obtenir des cylindres ou des plaques de gélatine uniformément colorés en vert, qui sont éminemment propres à l'étude du dégagement d'oxygène par la chlorophylle sous l'influence de la lumière. Dans cette étude, j'ai procédé de deux manières différentes, à savoir, avec ou sans source spéciale pour la production de l'acide carbonique. Je décrirai brièvement une couple de mes expériences.

Dégagement d'oxygène en l'absence d'une source d'acide carbonique. Dans trois éprouvettes à demi remplies d'une solution de gélatine à 20 %, je versai, au moment de la coagulation, quelques gouttes d'une culture de *Chlorella*, qui communiquaient à la gélatine une teinte verte nettement appréciable. Simultanément, il fut ajouté un peu de carmin d'indigo et assez d'hydrosulfite de sodium pour que non seulement la couleur de l'indigo disparût complètement, mais qu'il restât encore un léger excédent du corps réducteur. Il se forma

¹⁾ *Hydra, eine anatomisch-entwicklungsgeschichtliche Untersuchung*, p. 4, 1872.

²⁾ Tant que l'eau verte elle-même fut à ma disposition, je pus, en la laissant déposer, obtenir assez de matière verte pour ces expériences; les bactériés ne devenaient gênantes que lorsque l'expérience était terminée.

ainsi dans chaque tube, à la suite d'un refroidissement rapide, une colonne colorée en vert clair, laquelle prit bientôt une couleur bleue près de la surface, par l'action de l'oxygène de l'air, qui pénétrait peu à peu dans la gélatine. L'un des trois tubes fut placé à l'obscurité, où il n'éprouva, dans la partie que l'oxygène du dehors n'avait pas encore envahie, aucun changement. Le second tube fut exposé, dans un flacon-cloche rempli d'une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, aux rayons directs du soleil de juin, en plein air; il s'y comporta comme s'il était placé à l'obscurité: pendant plusieurs heures l'indigo resta à l'état réduit, et ce n'est qu'après un temps très long que les cellules vertes avaient dégagé assez d'oxygène pour faire bleuir l'indigo blanc. Le troisième tube, introduit dans un flacon-cloche rempli d'une dissolution de bichromate de potasse, était déjà au bout de quelques minutes coloré en bleu intense. Le mélange de lumière rouge, orange et jaune, que laisse traverser le bichromate, avait donc seul été en état d'exciter nos algues à dégager de l'oxygène.

A cette occasion, j'ai fait avec M. Wysman, qui m'assistait dans l'exécution des expériences, la remarque suivante.

Après que nos tubes, d'incolores qu'ils étaient, avaient pris la couleur bleue, il arrivait bientôt un moment où ils devenaient de nouveau incolores. Nous ne tardâmes pas à reconnaître que ce phénomène tenait à l'oxydation complète du bleu d'indigo, ainsi converti en une matière incolore à nous inconnue, et qu'il ne se produisait que sous l'action combinée de l'oxygène libre et de la lumière.

La preuve que l'oxygène ne détruit par le bleu d'indigo à l'obscurité, fut fournie par l'expérience suivante.

De la gélatine, colorée en bleu par le carmin d'indigo, puis additionnée d'un peu de peroxyde d'hydrogène et d'une trace de levûre ordinaire, fut amenée à coagulation dans deux éprouvettes. La levûre décompose avec violence le

peroxyde d'hydrogène, de sorte que la gélatine bleue prit bientôt une apparence écumeuse, due aux innombrables bulles d'oxygène qui ne pouvaient pas s'en échapper. L'une des deux éprouvettes ayant alors été exposée à la lumière solaire, l'autre placée dans l'obscurité, il se trouva que la première seule devenait très rapidement blanc de neige, tandis que dans l'obscurité la gélatine restait invariablement bleue.

Nous avons ensuite répété l'expérience, avec cette différence que les deux éprouvettes furent placées en plein soleil, l'une dans le flacon-cloche à solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, l'autre dans celui à bichromate. Au bout de peu de minutes la première était complètement décolorée, alors qu'après plusieurs heures la seconde avait encore conservé sa couleur bleue. Ainsi, tandis que la moitié rouge du spectre dégage des algues vertes l'oxygène qui colore en bleu l'indigo réduit, c'est précisément le côté violet qui donne lieu à l'oxydation du bleu d'indigo en présence de l'oxygène ¹⁾.

Un autre fait, observé à cette occasion, mérite également d'être mentionné, parce que l'ignorance en pourrait conduire à mal juger notre expérience. Il consiste en ce que, dans les éprouvettes où l'indigo n'avait été réduit que par un *très léger* excès d'hydrosulfite, une décoloration pouvait se produire sous l'influence de la lumière, même en l'absence d'organismes dégageant de l'oxygène.

De quelques expériences fort simples il paraît résulter que ce phénomène dépend de la présence d'une petite quantité d'oxygène *inactif*, qui se soustrait à l'action de l'hydrosulfite, mais devient actif sous l'influence de la lumière et se combine alors avec le blanc d'indigo. On doit donc avoir soin de ne pas ajouter un excès par trop faible d'hydrosulfite, afin que cet oxygène rendu libre par la lumière puisse également être fixé en totalité. L'ignorance de ces faits est probablement

¹⁾ Des expériences postérieures m'ont fait voir que la destruction de la matière colorante chlorophyllienne se trouve précisément sous l'influence de la moitié rouge du spectre.

la cause pour laquelle M. Pringsheim ¹⁾ rejette l'emploi de l'indigo et de l'hydrosulfite pour l'étude de la fonction chlorophyllienne ²⁾).

Finalement, je rappellerai que dans toutes les expériences où l'indigo et l'hydrosulfite servent de réactif pour l'oxygène, on doit être assuré de l'absence complète de l'acide sulfhydrique et du sulfure d'ammonium.

Revenant, après cette digression, aux expériences avec le *Chlorella* ci-dessus décrites, je ferai remarquer qu'elles donnent une réponse à la question de savoir si des cellules vertes, vivantes, peuvent dans un milieu dépourvu d'oxygène décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière. Cette réponse, nous l'avons vu, est affirmative. Il est à peu près certain, toutefois, que les corps chlorophylliens fonctionnant dans ces conditions contiennent de l'oxygène à l'état solide, faiblement lié, analogue à „l'oxygène excitateur” des organismes-ferments, lequel, d'après mes recherches, ne peut pas leur être enlevé par l'hydrosulfite.

Dégagement d'oxygène par le Chlorella en présence d'une source d'acide carbonique. Il est clair que, dans les circonstances supposées plus haut, le dégagement d'oxygène par le *Chlorella* ne pourra, à cause de l'absence d'acide carbonique libre, continuer longtemps. Pour parer à cet inconvénient, j'ai fait usage d'un second organisme, qui, ajouté à la gélatine, doit servir de source d'acide carbonique pour le *Chlorella*. J'ai choisi, à cet effet, l'une de ces formes dont, sous le nom peu exact de *Torula*, il a été fréquemment question, au cours des dernières années, dans les écrits relatifs

¹⁾ *Berichte d. deutsch Bot. Gesellsch.*, T. 4, p. 87, 1886.

²⁾ Cet emploi paraît avoir été fait pour la première fois par M. Regnard (*Comptes rendus*, Déc. 1885), dans des expériences qui, au reste, doivent être regardées comme ayant manqué le but.

à la fermentation ¹⁾). Selon moi, ces organismes doivent être rapportés au genre *Mycoderma*, et à l'espèce que j'ai cultivée je donne le nom de *Mycoderma Spheromyces*, à cause de la forme arrondie des cellules.

Le raison qui me faisait présumer que ce *Mycoderma* serait facile à cultiver dans le même terrain que le *Chlorella* et conjointement avec lui, c'est que, d'après mes observations, sa culture est beaucoup favorisée par différentes espèces de sucres, dont la présence, comme on l'a vu plus haut, ne nuit pas au *Chlorella*; en outre, et c'est là un point capital, notre *Mycoderma* donne, comme seuls produits de transformation du sucre, de l'acide carbonique et de l'eau, ne le fait qu'en présence de l'oxygène libre, et ne se multiplie qu'en présence de ce gaz. Il ne me paraissait pas indifférent, non plus, qu'entre les cellules du *M. Spheromyces* et celles du *Chlorella* il y a égalité de dimension, ce qui rend possible le mélange parfait de ces deux espèces dans la gélatine. Mon espoir, que l'accroissement du *Chlorella* et le dégagement d'oxygène seraient favorisés par la présence simultanée du *M. Spheromyces* et d'un peu de sucre, s'est entièrement réalisé. Voici comment les expériences furent faites.

A une dissolution stérilisée de 8 % de gélatine dans de l'eau de canal, on ajouta 2 % de lévulose, puis, au moment de la coagulation, on y incorpora, en secouant, une petite quantité de cellules de *Chlorella* et une quantité égale de *M. Spheromyces*, d'où résulta une teinte verte à peine sensible. Le mélange ayant alors été introduit dans des éprouvettes

¹⁾ Elles ont été soumises à une étude exacte surtout par M. E. C. Hansen, de Copenhague, qui y a distingué cinq espèces différentes (*Sur les Torula* de M. Pasteur, dans *Meddel. fr. Carlsberg laborat.*, 1883 N^o. 3). M. Duclaux les décrit sous le nom de «*Mycoleivûre*» (*Chimie biologique*, p. 249, 1813). On les trouve fréquemment, sous la forme de mycoderme, sur les liquides contenant de l'alcool ou du sucre, et il est facile aussi de les recueillir dans l'air des locaux où s'opèrent des fermentations.

profondes, et s'y étant solidifié, un fort dégagement d'oxygène ne tarda pas à se produire, et au bout de quelques semaines la couleur était devenue d'un vert presque noirâtre, surpassant de beaucoup tout ce que j'avais obtenu dans mes expériences antérieures.

Je fis, en outre, l'essai suivant. Ayant collé sur un carreau de vitre un cadre de carton de même grandeur et à ouverture de 2 décimètres, j'étendis dans ce cadre le mélange en question, que je comprimai ensuite sous un second carreau, de façon que tout l'espace libre fût bien rempli et que nulle part il ne restât de bulle d'air. Après la coagulation, les bords des carreaux et du carton furent occlus avec de la paraffine. La préparation fut alors enveloppée dans du papier noir, auquel je pratiquai toutefois de petites ouvertures, qui devaient laisser passer localement la lumière. Placée devant une fenêtre bien éclairée, cette préparation montrait déjà au bout de 2 jours, aux endroits où la lumière avait eu accès, des champs de croissance vigoureuse, dus évidemment au développement tant du *Chlorella*, qui ne peut pas se multiplier sans lumière, que du *Spheromyces*, qui, comme il a été dit, ne croît qu'en présence de l'oxygène libre. La localisation de l'action lumineuse était d'une netteté surprenante, car une croix de très mince ficelle, tendue au-dessus d'une des ouvertures, avait, en entravant la croissance aux points correspondants, produit une image obscure persistante, composée de colonies beaucoup plus petites que celles de la partie mieux éclairée du champ. Cette méthode opératoire pourra s'appliquer heureusement, me semble-t-il, à l'étude du dégagement d'oxygène par la chlorophylle dans les différentes régions d'un spectre solaire reçu sur une pareille plaque sensible.

LA THÉORIE GÉNÉRALE DES PLIS

ET LA SURFACE ψ DE VAN DER WAALS ¹⁾ DANS LE CAS
DE SYMÉTRIE;

PAR

D J. KORTEWEG.

1. En ébauchant la théorie générale des plis d'une surface qui se déforme progressivement ²⁾, j'étais mu par l'espoir que cette théorie, une fois achevée, pourrait rendre des services dans l'étude de la surface ψ de van der Waals.

Pour les températures très hautes ou très basses, la forme de cette surface est suffisamment connue. Aux hautes températures la surface est partout convexe; aux températures très basses elle possède la forme représentée dans la fig. 4, p. 28, du Mémoire de M. van der Waals, figure où, suivant les circonstances, on doit, ou non, faire abstraction par la pensée du second pli, le pli longitudinal. A ces températures la situation du plan triplement tangent, dont l'existence dépend de la présence du pli longitudinal, et le cours des lignes conodales, *en tant qu'elles représentent des états physiquement réalisables*, sont connus sous tous les rapports essentiels. Mais on voit moins bien comment s'effectue, aux températures intermédiaires, le passage d'une des deux formes à l'autre, et les remarques de M. van der Waals (p. 53) tendent déjà à faire

¹⁾ Comp. le Mémoire de M. van der Waals: *Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes*, dans *Arch. néerl.*, T. XXIV, p. 1—56.

²⁾ Voir le § 27 de l'étude publiée dans les *Wien. Ber.* de juill. 1889 (T. 98), sous le titre: *Ueber Faltenpunkte*; trad. dans les *Arch. néerl.*, T. XXIV, p. 57.—98, sous le titre: *Sur les points de plissement*.

présumer que ce passage peut avoir lieu de différentes manières.

Ma théorie des plis se propose justement d'étudier des passages comme celui en question et d'établir comment se comportent alors les courbes spinodales et connodales. Pour le moment elle est encore incomplète, en ce sens que les déformations spéciales de ces courbes, subies lors de la production de points coniques, n'ont jusqu'ici pas été scrutées par moi avec le soin nécessaire. De pareils points, toutefois, n'apparaissent pas sur la surface ψ . J'ai donc commencé par risquer çà et là des conjectures au sujet de la manière dont le passage pourrait s'opérer. Mais, aucune certitude n'étant ainsi obtenue, je résolus d'entreprendre l'étude exacte d'un cas particulier, celui de la symétrie, auquel le traitement mathématique se laissait appliquer beaucoup plus rigoureusement qu'au cas général.

Déjà dans l'étude de la courbe connodale à connodes ¹⁾ situés symétriquement, qui appartient au pli longitudinal, j'avais rencontré la particularité inattendue qu'un plan tritangent peut apparaître comme conséquence du pli longitudinal *seul*, ou plus exactement du *système* de plis longitudinaux *seul*, c'est-à-dire, à une température située *au-dessus* de la température critique $^{3/2} \sqrt{\frac{a_x}{b_x}}$ ²⁾ de n'importe quel mélange.

Pendant que je travaillais à éclaircir ce point, M. van der Waals appela mon attention sur la circonstance que, pour le cas symétrique, la courbe spinodale se prêterait bien au traitement mathématique, vu que son équation devient alors relativement simple. Or, le grand avantage de la théorie générale des plis consiste précisément en ce que, de l'allure de la courbe spinodale, elle permet de déduire des conclusions concernant celle de la courbe connodale; aussi, en fait, est-ce surtout par l'étude de la spinodale que je suis arrivé à la

¹⁾ Je propose de nommer ainsi les deux points de contact d'un même plan bitangent.

²⁾ Au sujet de cette notation et de plusieurs autres comparez le Mémoire de M. van der Waals.

connaissance complète des différents phénomènes qui peuvent se produire sur la surface ψ symétrique.

2. La surface ψ devient symétrique quand on a $a_1 = a_2$ et $b_1 = b_2$. La seconde de ces conditions implique en vertu de la théorie ¹⁾ sur laquelle est fondée l'équation de la surface ψ , que les molécules des deux matières ont le même volume. De là résulterait, si les molécules sont considérées comme des sphères dures, parfaitement élastiques, qu'on aurait nécessairement aussi $b_2 = b_1 = b_2$. Une conception un peu plus large conduit toutefois à penser que cette relation ne sera satisfaite qu'approximativement. Surtout lorsque les molécules possèdent des masses inégales, on peut se figurer que la distance à laquelle elles s'approchent l'une de l'autre lors du choc soit un peu autre pour des molécules de même espèce que pour des molécules d'espèces différentes. Aussi, bien que dans notre analyse nous supposions généralement remplie la condition $b_2 = b_1 = b_2$, nous indiquerons aussi, explicitement, quel changement doit s'opérer dans la forme de la courbe connodale quand on s'écarte de cette condition.

Il n'y a, par contre, aucune raison pour conclure, même par approximation, de $a_1 = a_2$ à $a_2 = a_1 = a_2$.

Il n'est guère admissible qu'il existe beaucoup de substances remplissant les conditions $a_1 = a_2$, $b_1 = b_2$ ²⁾; c'est-à-dire possédant la même température et pression critique. D'après cela, on pourrait douter de l'utilité de l'étude que nous

¹⁾ Voir une brève esquisse de cette théorie dans le Mémoire cité de M. van der Waals, p. 2, note 1).

²⁾ M. Kamerling Onnes m'apprend que l'oxyde d'azote et l'acide carbonique satisfont à peu près aux conditions de la symétrie. En outre, il y a plusieurs groupes de substances où ces conditions sont satisfaites plus ou moins approximativement, autant qu'on en peut juger d'après les meilleures déterminations de leur température et pression critiques. Voici des exemples : Azote et Oxyde de Carbone; Acétylène, Protoxyde d'Azote et Acide Carbonique; Acétone, Formiate d'Ethyle; Acétate de Methyle, Propylamine et Alcool isopropylique; Alcool propylique, Alcool isobutyrique et Chlorure d'Éthylidène; Benzine, Chloroforme et Tetrachlorure de Carbone.

avons faite. Il y a à répondre, toutefois, que provisoirement il s'agit d'apprendre à connaître les différents types suivant lesquels s'effectue le passage de la forme de la surface propre aux hautes températures à celle de la surface relative aux basses températures. Il sera facile ensuite de voir comment ce passage se modifie lors d'une légère altération de la symétrie, et les types obtenus resteront probablement applicables dans de larges limites; en outre, l'expérience acquise profitera à l'étude d'autres cas, où la marche des choses devra être préjugée sur de beaucoup moindres indices, et où l'on ne sera pas à même, comme dans le cas de la symétrie, de contrôler presque pas à pas les prédictions de la théorie générale des plis.

3. Nous diviserons notre travail en trois sections. Dans la première seront développées celles des parties de la théorie générale des plis qui sont applicables à la surface ψ ; mais cet exposé ne donnera pas les démonstrations, pour lesquelles nous devons renvoyer à un Mémoire à publier ultérieurement sur la théorie en question. Dans la seconde section seront décrits en détail les différents modes de passage, pour ce qui concerne la courbe spinodale et les parties physiquement réalisables de la courbe connodale. La troisième section, enfin, fournira les démonstrations pour contrôler l'exactitude des passages décrits dans la deuxième section.

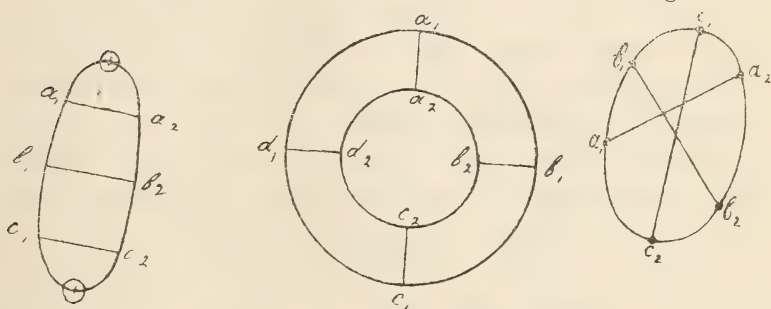
IÈRE SECTION, THÉORIE GÉNÉRALE DES PLIS.

Division des plis en espèces; propriété générale de la courbe connodale.

4. Lorsqu'un plan bitangent roule sur la surface à laquelle il appartient, il faut — quand aucune signification particulière n'est attribuée au plan à l'infini — qu'une de ces deux choses arrive: ou bien les connodes se confondent finalement — et alors des deux côtés — en un point de plissement; ou bien

ils reviennent à leur position primitive, après avoir décrit une branche fermée, de la courbe connodale. Dans le deuxième cas chacun des connodes peut décrire une branche fermée particulière, on bien les deux connodes peuvent se mouvoir sur une seule et même branche. Ces deux cas sont représentés dans les fig. 1 et 2^a et 2^b. Les petits cercles indiquent les point de plissement; a_1 et a_2 , b_1 et b_2 , etc., sont des connodes. Nous appellerons le pli de la fig. 1 un pli *fermé*, celui de la fig. 2^a

Fig. 1.

Fig. 2^a.Fig. 2^b.

un pli *non fermé annulaire* celui de la figure 2^b un pli *non fermé simple* ¹⁾ Il est à peine besoin de dire que le plan bitangent peut continuer à rouler au-delà d'un point de plissement. Ce plan reste alors réel, mais les deux connodes deviennent des points imaginaires conjugués.

5. Il existe une règle simple, au moyen de laquelle, étant donnés deux connodes et la conformation de la surface dans leur voisinage, on peut trouver les tangentes de la courbe connodale. On n'a qu'à se figurer qu'en chacun des deux connodes ait été tracée, dans le plan tangent commun, l'indicatrice de la surface. *La tangente de la courbe connodale et*

¹⁾ Les deux espèces de plis non fermés sont du même ordre de généralité, c'est-à-dire. leur existence sur une surface algébrique n'exige, ni pour l'une ni pour l'autre, aucune relation déterminée entre les coefficients de l'équation. Les droites à points de plissement imaginaires d'une surface du troisième degré peuvent servir d'exemple d'un pli non fermé simple.

la droite joignant les deux connodes sont alors des diamètres conjugués de l'indicatrice ¹⁾).

Points d'intersection des courbes spinodale et connodale.

6. Outre les points de plissement, qui doivent être comptés comme points d'intersection doubles, les courbes connodale et spinodale possèdent, en général, encore d'autres points communs. A ces points s'applique le théorème suivant: *Lorsqu'un des connodes est situé sur la courbe spinodale, l'autre forme un point de rebroussement de la courbe connodale.* On en voit des exemples dans les figures, 3, 5, 6, 12 et 13.

7. Par exception il peut se faire que les deux connodes atteignent la spinodale simultanément. Ce qui arrive alors est remarquable et doit être rapporté ici, attendu qu'il s'agit de points exceptionnels du premier ordre, c'est-à-dire de ceux qui, dans un faisceau de surfaces à paramètre variable, se produiront en général. Il faut donc rechercher ce que cette production signifie. Deux cas sont à distinguer. Quand les connodes se trouvent tous les deux sur la spinodale, *ou bien la connodale consiste en deux points isolés* ²⁾, *ou bien elle montre en chacun des points deux branches qui se touchent, et qui possèdent le même rayon de courbure.*

Dans le premier cas, la production de ces points isolés doit être regardée comme le signal de l'apparition ou de la disparition d'un pli annulaire. En effet, si l'on fait subir au paramètre un léger changement dans l'un des deux sens, il apparaît deux branches séparées de la connodale (voir fig. 3), ³⁾

¹⁾ On trouve la démonstration de cette proposition, ainsi que de celles énoncées aux §§ 6 et 7, dans les *Wiskundige opgaven met de oplossingen van het Genootschap E. O. A. K. A. T. B.*, année 1890, T. IV, p. 331.

²⁾ Au fond, ces points isolés sont, eux aussi, des points communs à deux branches qui se touchent et qui ont même courbure; mais ces branches sont imaginaires.

³⁾ La spinodale est tracée en ligne ponctuée, la connodale en ligne pleine; les lettres a_1 et a_2 , b_1 et b_2 , etc. indiquent des connodes.

lesquelles doivent par conséquent être estimées former un pli non fermé annulaire; le paramètre est-il, au contraire, changé en sens opposé, alors ces branches de la connodale disparaissent entièrement.

8. Le second cas offre, pour notre étude, le plus d'intérêt. Afin de nous rendre compte de sa signification, considérons d'abord avec soin l'état qui existe lorsque le paramètre a tout juste la valeur pour laquelle les connodes atteignent simultanément la courbe spinodale. Cet état est représenté dans la fig. 4. Admettons que les branches sur lesquelles

Fig. 3.

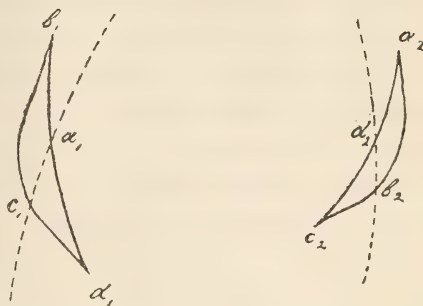
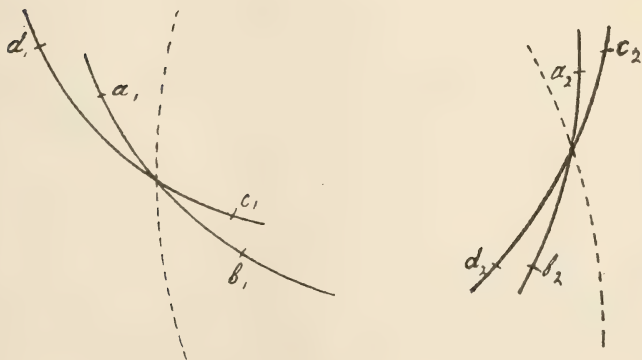


Fig. 4.



les se trouvent les connodes a_1 et a_2 soient connexes et conduisent à un point de plissement, que nous désignerons par a_0 . La théorie générale nous apprend qu'alors les autres branches doivent se rapporter l'une à l'autre de la manière indiquée par le placement des connodes b_1 et b_2 , c_1 et c_2 , d_1 et d_2 ; en d'autres termes: si à l'un des connodes on fait parcourir

les branches $a_2 b_2$ et $c_2 d_2$ en sens concordant, l'autre connode parcourra nécessairement la branche $a_1 b_1$ en sens contraire de celui où il parcourt la branche $c_1 d_1$. En supposant que les connodes b_1, b_2 arrivent à coïncider en un point de plissement b_0 ¹⁾, et de même c_1 et c_2 en c_0, d_1 et d_2 en d_0 , les quatre points de plissement a_0, b_0, c_0, d_0 sont liés de telle sorte qu'il est possible de faire rouler un plan bitangent de l'un à l'autre, sans qu'il cesse un seul instant d'être plan bitangent.

Fig. 5.

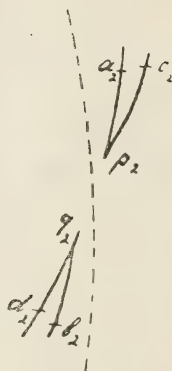
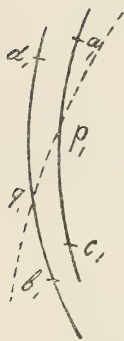
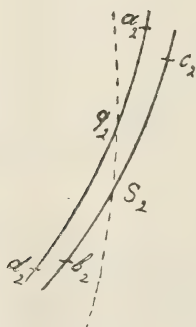
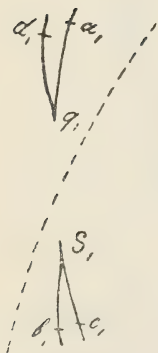


Fig. 6.



Si maintenant le paramètre change dans l'un des sens, on obtient la fig. 5, où les points de plissement a_0 et c_0 appartiennent à un même pli, les points b et d_0 à un autre pli.

Le paramètre est-il, au contraire, changé dans l'autre sens, il en résulte la fig. 6, où maintenant

1) Au lieu d'appartenir à des plis fermés, les branches peuvent appartenir à des plis non fermés. Dans ce cas il se produira des changements tout différents sur lesquels, pour notre but, il n'est pas nécessaire d'insister.

il y a connexité entre les points de plissement a_0 et d_0 , b_0 et c_0 .

A l'instant où, sur une surface en voie de transformation continue, ce second cas se présente, il survient donc un changement dans la manière dont sont reliés entre eux, comme points terminaux d'un même pli, les quatre points de plissement auxquels on a affaire.

Points de plissement doubles homogènes.

9. Les points de plissement doubles homogènes sont des points exceptionnels du premier ordre, où coïncident deux points de plissement de la même espèce ¹⁾, qui se séparent lorsque le paramètre change dans un sens, et disparaissent, comme points imaginaires, lorsqu'il change dans l'autre sens. Ce sont, dans la courbe connodale, ou bien des points isolés ou bien des points doubles proprement dits. Dans le premier cas, la branche de connodale, qui naît lors du changement du paramètre dans l'un des sens, se présente telle que l'indique l'une ou l'autre des figures 7 et 8. Dans

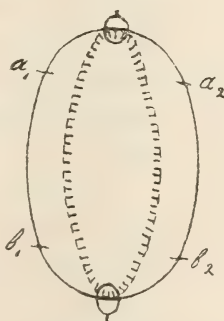


Fig. 7.

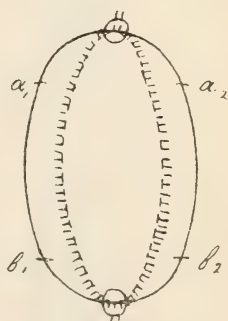


Fig. 8.

ces deux figures, les points de plissement sont marqués par de petits cercles. La seule différence entre elles, c'est que dans l'une la partie de surface à courbure négative ou hyperbolique se trouve *en dedans* de la courbe spinodale, dans l'autre, *en dehors*. C'est ce qu'indiquent les hachures. Celles-ci en effet, dans ces figures et dans les suivantes, seront toujours appliquées au côté

¹⁾ Voir sur les deux espèces de points de plissement: *Wien. Ber.. l.c.*, ou *Arch. néerl. l.c.* § 6; sur les points exceptionnels en général, § 12; sur ceux qui sont en même temps points de plissement multiples, § 14; sur le point de plissement double homogène, §§ 10 et 17.

de la spinodale qui est tourné vers la partie de surface à courbure négative. Par suite de cette différence, on trouve dans l'une des figures des points de plissement de la première espèce, dans l'autre des points de plissement de la seconde espèce. Le nombre des traits placés sur le petit cercle qui indique le point de plissement fera connaître, ici et ailleurs, à quelle espèce de point de plissement on a affaire.

Fig. 9.

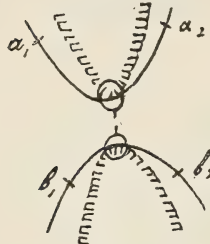


Fig. 10.

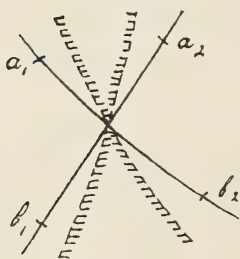
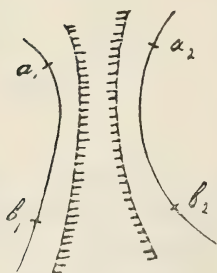


Fig. 11.



Lorsqu'on ramène le paramètre à sa valeur critique, pour laquelle se produit le point de plissement double, la courbe connodale se contracte, puis disparaît entièrement quand cette valeur est dépassée.

La production d'un point de plissement double homogène, comme point isolé de la courbe connodale, est donc le signal de l'apparition ou de la disparition d'un pli, et en même temps celui de l'apparition ou de la disparition d'une partie de surface à courbure négative sur une partie à courbure positive ou *vice versa*.

10. Pour le second cas, à savoir, quand le point de plissement double homogène est un point double proprement dit de la courbe connodale, les figures 9, 10 et 11 ¹⁾ indiquent ce qui arrive lors du passage par la valeur critique. Dans la fig. 9, on voit les deux points de plissement se rapprocher l'un de

¹⁾ Pour ces figures, il a été admis que les deux points de plissement qui viennent coïncider sont de la première espèce. Dans le cas contraire, les hachures devront tomber de l'autre côté de la courbe spinodale.

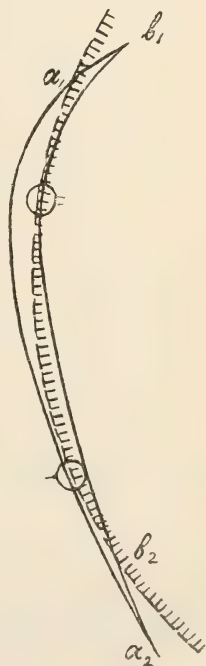
l'autre. Dans la fig. 10, ils sont venus en coïncidence. Les courbes connodale et spinodale présentent des points doubles. La valeur critique est atteinte. Dans la fig. 11, cette valeur est dépassée. Le plan bitangent roule maintenant de la position a_1, a_2 jusqu'à la position b_1, b_2 sans rencontrer un point de plissement. L'apparition d'un point de plissement double homogène, comme point double de la courbe connodale, est donc le signal de la formation ou de la rupture d'une liaison entre deux plis, ou — si les deux points de plissement appartiennent au même pli — le signal de la formation d'un pli non fermé aux dépens d'un pli fermé, ou *vice versa*; c'est, en même temps, le signal de la formation d'une liaison et d'une séparation entre des parties de surface à courbure de même espèce.

Fig. 12.

Points de plissement doubles hétérogènes. ¹⁾

11. Les points de plissement doubles hétérogènes sont des points exceptionnels du premier ordre, où se réunissent deux points de plissement d'espèce *différente*. Ils forment toujours des points isolés de la courbe connodale, lesquels, lors d'une variation du paramètre en l'un des sens, se développent en branches de la forme indiquée par la fig. 12, lors d'une variation dans le sens opposé, se contractent et disparaissent.

A partir du point de plissement de la première espèce, les connodes se portent dans les positions a_1, a_2, b_1, b_2 , pour se rencontrer de nouveau dans l'autre point de plissement. Il est à remarquer que la présence du point de plissement

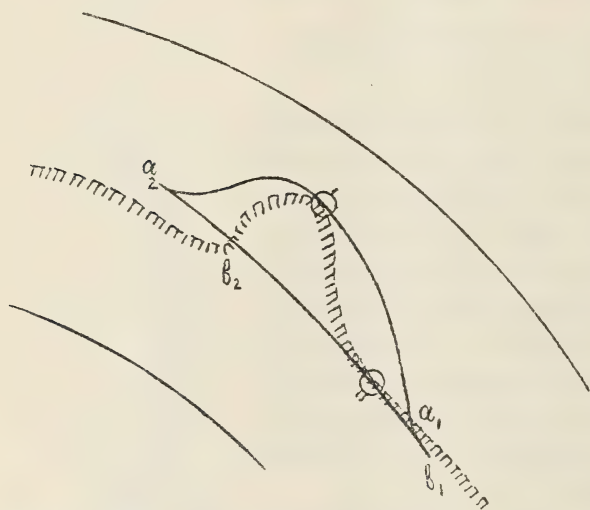


¹⁾ Voir au sujet des points de plissement doubles hétérogènes: *Wien. Ber., l.c.*, ou *Arch. néerl., l.c.*, § 11 et § 18.

double hétérogène ne se trahit par aucune singularité sur la courbe spinodale. Le pli naissant est d'abord de forme extrêmement allongée. Quand toutefois il se développe en largeur, cette circonstance paraît être en corrélation avec la production de points d'inflexion dans la spinodale. En pratiquant, sur une partie de la surface légèrement déformée d'un tore, un sillon transversal, et en arrondissant les bords, j'obtins des courbes connodale et spinodale ayant à peu près la forme indiquée dans la fig. 13.

La production d'un point de plissement double hétérogène est donc le signal de l'apparition ou de la disparition d'un

Fig. 13.



pli présentant deux points de plissement d'espèce différente. Le développement de ce pli commence en un point d'une courbe spinodale déjà existante, laquelle, en ce

point, n'offre rien de caractéristique.

Points d'osculation ¹⁾.

12. Les points d'osculation sont des points où l'on a $\frac{\delta^2 z}{\delta x^2} = \frac{\delta^2 z}{\delta x \delta y} = \frac{\delta^2 z}{\delta y^2} = 0$, c'est-à-dire, où un point de la surface se présente, dans sa propre section tangentielle, comme point

¹⁾ Voir, au sujet des points d'osculation, *Wien. Ber.*, ou *Arch. néerl.*, t. c., § 19.

triple. Ce sont, eux aussi, des points exceptionnels du premier ordre et en outre des points de plissement multiples, à savoir triples. Il y a deux cas à distinguer. Les figures 14, 15 et 16 feront comprendre la signification du premier cas. Dans la fig. 14, la courbe connodale montre trois branches, qui touchent une branche fermée de la spinodale en trois points de plissement, lesquels sont *toujours* de la seconde espèce. Les points d'intersection a_1, a_2, a_3 des trois branches déterminent un plan tritangent; b_1 et b_2, c_2 et c_3, d_1 et d_3

Fig. 14.

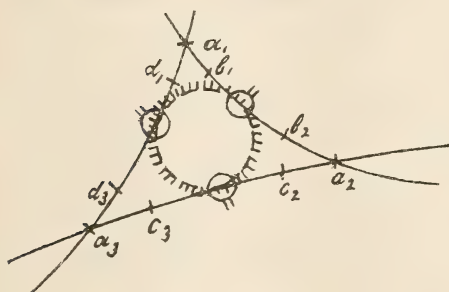


Fig. 15.

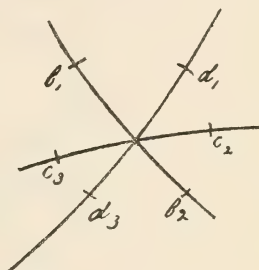
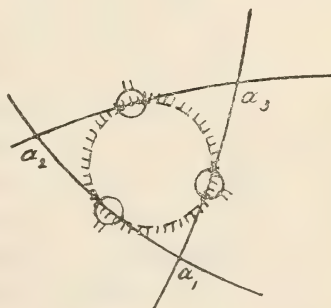


Fig. 16.

sont des connodes. Au passage du paramètre par la valeur critique, la branche fermée de la spinodale se réduit à un point isolé, mais, au lieu de s'évanouir au-delà de la valeur critique, elle reparait comme branche fermée à trois points de plissement de la seconde espèce, ainsi que le montre la fig. 16. Le plan tritangent persiste également.



A noter est encore la circonstance suivante: Tandis que, avant comme après le passage par la valeur critique, la courbe spinodale entoure une partie de surface à courbure positive, le côté concave en est, dans ces deux phases, tourné en sens différent: s'il est tourné vers le haut dans la fig. 14, il le sera

vers le bas dans la fig. 16. En continuant donc à regarder la surface d'un même point de vue, on peut exprimer le fait en disant qu'une partie concave-concave de la surface s'est transformée en une partie convexe-convexe, après s'être d'abord contractée en un point isolé.

13. Le second cas est représenté par les figures 17, 18, 19. Ici, on n'a affaire qu'à une branche unique de la courbe connodale et à un point de plissement unique, de la seconde espèce. Deux autres branches et deux autres points de plissement se trouvent bien au voisinage, mais à l'état imaginaire. Dans la fig. 17, les deux parties de surface à courbure posi-

Fig. 17.

Fig. 18

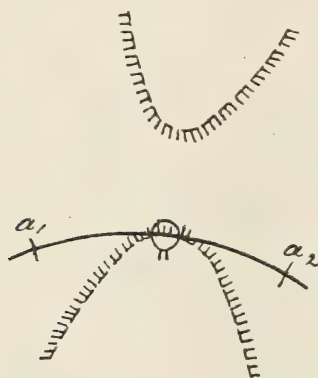
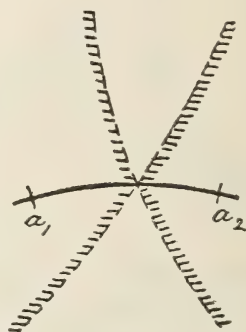
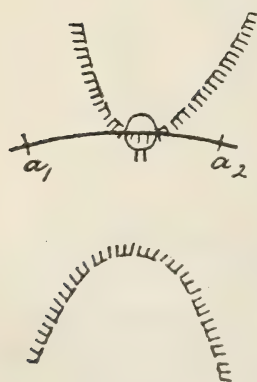


Fig. 19.



tive tournent leur concavité de côtés différents, et cela reste naturellement ainsi, même après le passage par la valeur critique. On peut donc dire que, dans ce second cas, une partie concave-concave et une partie convexe-convexe de la surface se rapprochent l'une de l'autre, se touchent un instant, puis se séparent de nouveau. En même temps, l'unique point de plissement réel passe de l'une à l'autre des deux branches de la spinodale.

Récapitulation. Les points singuliers de la spinodale indiquent avec sûreté des points singuliers de la connodale.

14. En résumé, nous voyons donc — car, à part les points coniques, qui ne se présentent jamais sur la surface ψ de van der Waals, il n'existe pas d'autres points exceptionnels du premier ordre pouvant apporter d'importantes modifications à l'allure des courbes connodales — que de nouveaux plis peuvent se former de trois manières différentes. La première, décrite au § 7, conduit à un pli annulaire, les deux autres, § 9 et § 11, donnent lieu à des plis fermés. Ensuite, de la manière décrite au § 10, deux plis peuvent se confondre en un seul, ou bien un pli fermé, à points de plissement de la même espèce, peut se transformer en un pli non fermé ou *vice versa*. Enfin, de la manière très caractéristique décrite au § 8, deux plis fermés ¹⁾ peuvent échanger réciproquement leurs points de plissement, en sorte que les plis a_0, b_0 et c_0, d_0 donnent naissance aux plis a_0, c_0 et b_0, d_0 (a_0, b_0, c_0, d_0 points de plissement).

Tandis que les accidents décrits aux § 7, 8 et 11 ne sont pas signalés par quelque caractère particulier de la courbe spinodale, il en est autrement de la production d'un point de plissement double homogène, § 9 et § 10. Cette production implique toujours la présence d'un point isolé ou d'un point double de la courbe spinodale, et il y a quelque intérêt à savoir si, réciproquement, l'apparition d'un point isolé ou d'un point double de la spinodale prouve qu'à cet endroit s'opère respectivement la transformation indiquée au § 9 ou au § 10. La réponse à cette question doit être négative, en tant qu'un point isolé ou un point double de la spinodale se rencontre aussi aux points d'osculation. Un point isolé ou un

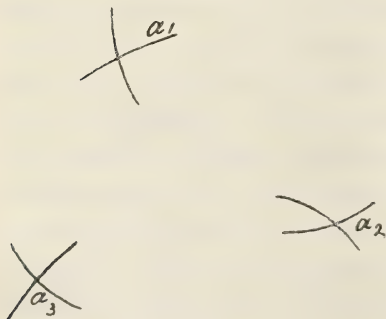
¹⁾ En outre, il y a encore les changements, d'ailleurs très remarquables, dans les plis non fermés qui font suite à l'accident décrit au § 8. Nous les négligeons parce qu'on peut les deviner facilement et qu'ils n'ont pas d'importance pour l'étude de la surface ψ .

point double de la spinodale peut donc être ou bien un point d'osculation ou bien un point de plissement double homogène. Analytiquement, le point d'osculation est facile à reconnaître par la condition: $\frac{\delta^2 z}{\delta x^2} = \frac{\delta^2 z}{\delta x \delta y} = \frac{\delta^2 z}{\delta y^2} = 0$; mais la nature du cas auquel on a affaire se laisse déduire aussi de la manière dont la spinodale se comporte lorsque la paramètre varie. Si la spinodale présente une branche fermée, qui pour la valeur critique se contracte en un point isolé puis *disparaît* lors de la variation ultérieure du paramètre, il s'agit d'un point de plissement double homogène, de l'espèce décrite au § 9; la branche fermée reparaît-elle, au contraire, après le passage par la valeur critique, on a affaire à un point d'osculation, comme il a été exposé au § 12. Si la spinodale présente un point double proprement dit, qui lors de la variation d'un paramètre en sens opposé conduit à une liaison *différente* entre les branches de la spinodale, il existe un point de plissement double homogène (voir § 10); dans le cas contraire, il y a un point d'osculation de l'espèce indiquée au § 13.

Les trois modes de production d'un plan
tritant.

15. Dans la théorie de la surface ψ de van der Waals la

Fig. 20.



présence de plans tritangents a une grande importance. Nous allons donc exposer ce que la théorie générale des plis nous apprend au sujet de l'apparition de pareils plans.

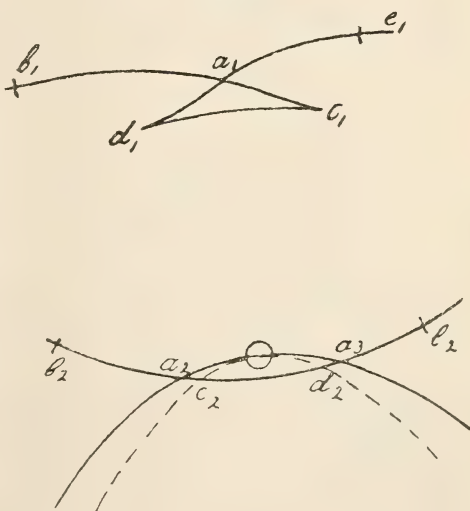
Cette théorie générale nous fait connaître trois modes très différents, mais du même degré de généralité, pour la production

d'un plan tritangent sur une surface en voie de déformation continue. Nous parviendrons le plus facilement à découvrir ces trois modes en cherchant, inversement, comment un plan tritangent existant peut arriver à disparaître. Soient, fig. 20, a_1, a_2, a_3 les trois points de contact d'un plan tritangent. Les points a_1 et a_2 peuvent alors être conçus comme connodes d'un même pli, et pareillement les points a_2 et a_3, a_1 et a_3 . Nous obtenons ainsi trois plis, et chacun des points de contact devient un point double de la courbe connodale. Si les points a_1, a_2 et a_3 forment un triangle et qu'aucun d'eux ne soit situé sur la courbe spinodale, les deux branches de la connodale, en chacun de ces points doubles, doivent faire entre elles un angle fini. Leurs tangentes, en effet, sont, dans l'indicatrice, des diamètres conjugués aux droites qui joignent le point considéré aux deux autres points de contact.

16. La première ¹⁾ manière dont le plan tritangent disparaît, ou du moins cesse d'être un plan tritangent à points de contact réels, consiste

en ce que deux des points de contact, par exemple a_2 et a_3 , viennent à coïncider, pour devenir ensuite imaginaires. Si l'on considère que le point de coïncidence de a_2 et a_3 est alors un point de plissement du pli qui a a_2 et a_3 pour connodes (suivant la définition du point de plissement), on reconnaîtra que les figures 21,

Fig. 21.



¹⁾ C'est là, probablement, la seule manière dont les plans tritangents se produisent sur la surface ψ .

22 et 23 donnent une idée de la façon dont les choses se passent. En examinant les figures dans l'ordre inverse, on voit

Fig. 22.

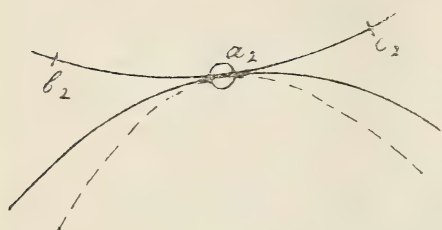
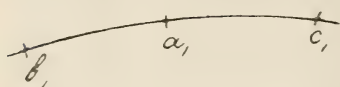
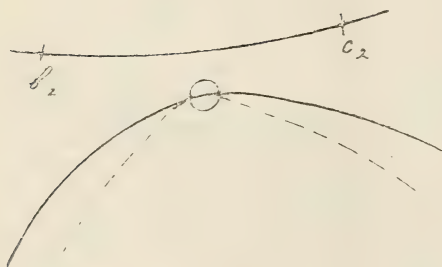
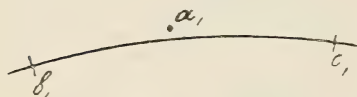


Fig. 23.



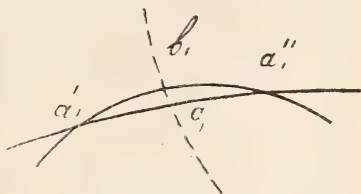
que le plan tritangent doit ici son origine à ce qu'un pli se rapproche, par son point de plissement, d'un autre pli. La fig. 22, indique l'instant où le plan tritangent fait son apparition ¹⁾. A proprement parler, dans la fig. 23 aussi il existait déjà un plan tritangent réel ²⁾, dont l'un des

¹⁾ Lorsque par un point de plissement il passe une seconde branche de la courbe connodale, cette branche devra, sauf dans des cas exceptionnels d'un ordre supérieur au premier, toucher la connodale du pli auquel appartient le point de plissement. En effet, dans un point de plissement l'indicatrice est parabolique, et par conséquent les diamètres conjugués aux cordes de différentes directions sont tous parallèles à la tangente dans la section tangentielle, laquelle tangente touche aussi les courbes connodale et spinodale du point de plissement.

²⁾ De là vient que, dans le cas traité au présent paragraphe, il n'y a pas comme dans les cas suivants, apparition simultanée de deux plans.

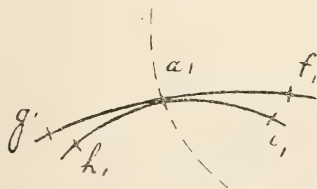
connodes, a_1 point isolé de la courbe b_1c_1 , était réel, mais dont les deux autres étaient imaginaires. Dans la fig. 22, ces deux connodes imaginaires deviennent réels au point a_2 , qui est en outre point de plissement du second pli. Dans la fig. 21, ils s'éloignent l'un de l'autre. En même temps, il se forme à l'autre côté du pli une incurvation, qui présente un point double et deux points de rebroussement ¹⁾.

Fig. 24.



17. Le *second* mode de disparition d'un plan tritangent se présente lorsqu'un des trois connodes (par exemple a_1) atteint la courbe spinodale. L'état existant à ce moment même est représenté dans la fig. 25. Les deux branches de la connodale en a_1 doivent être tangentes l'une à l'autre, puisqu'en

Fig. 25.



tritangents, ce qui devrait avoir lieu ici également, si dans la fig. 23 le plan tritangent était lui-même imaginaire.

¹⁾ Il est facile de reconnaître que le cas dont il vient d'être parlé appartient aux cas exceptionnels du premier ordre; on n'a qu'à tenir

compte de la circonstance que ce cas doit se présenter chaque fois que le plan tangent du point de plissement acquiert encore un contact avec une autre partie de la surface.

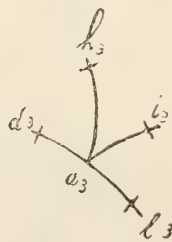
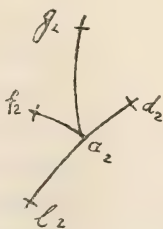


Fig. 26.

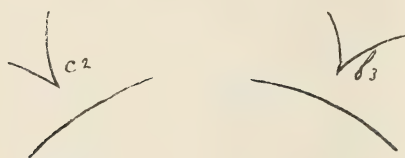
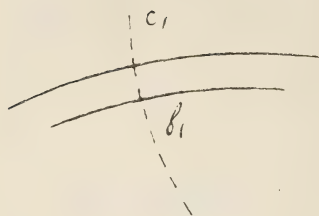
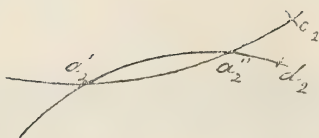
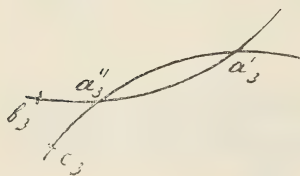


Fig. 27.



a_1 , l'indicatrice est parabolique, et que par conséquent tous ses diamètres sont parallèles entre eux (Comp. § 5). Dans la fig. 26, correspondant à une modification du paramètre dans l'un des deux sens, le plan tritangent a disparu; dans la fig. 24, correspondant à une modification en sens opposé, il y a production de deux plans tritangents a'_1 , a'_2 , a'_3 et a''_1 , a''_2 , a''_3 , qui, si nous revenons à la valeur primitive du paramètre, coïncident dans la fig. 25, pour disparaître dans la fig. 26.

18. Un troisième mode de disparition consiste en ce que les trois connodes a_1 , a_2 , a_3 viennent se placer en ligne droite. En vertu du § 5, les deux branches de la courbe connodale doivent alors se toucher. La fig. 28 représente cet état, tandis que les fig. 27 et 29 montrent entre quels états celui de la fig. 28 forme le passage. Dans ce cas encore, on voit apparaître simultanément deux plans tritangents, a'_1 , a'_2 , a'_3 et a''_1 , a''_2 , a''_3 .

Pli principal et pli accessoire.

18. Pour la théorie de la surface ψ symétrique, et probablement aussi pour celle de la surface ψ générale, les accidents ci-dessus décrits n'ont pas une importance égale. La formation d'un pli annulaire, de la manière indiquée au § 7, ne paraît

Fig. 28.

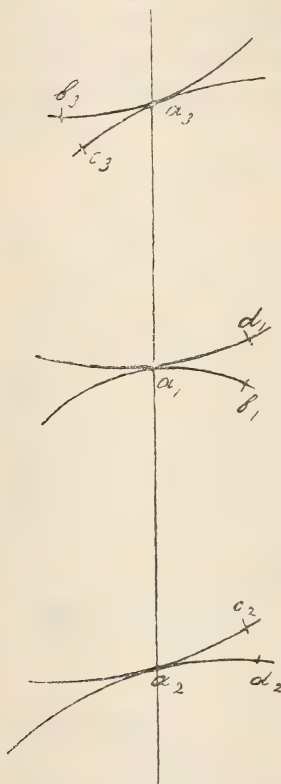


Fig. 29.



pas se présenter, du moins sur la partie physiquement réalisable de la surface. De même, pour expliquer l'apparition des plans tritangents physiquement réalisables, nous n'aurons affaire qu'au premier mode de production, décrit au § 16. Les points d'osculation et les points de plissement doubles hétérogènes ne se montrent, de leur nature même, que sur la partie

non réalisable physiquement, mais lorsque la température contenue à baisser ils trahissent pourtant aussi leur apparition, surtout les seconds, par certaines particularités qui se produisent sur la partie physiquement réalisable.

Parmi les différents modes de succession des accidents, il y en a un que nous pourrions qualifier de production et développement d'un pli accessoire à côté d'un pli principal, et qui joue un très grand rôle dans les transformations que la surface ψ subit lors des changements de température. Pour cette raison, nous lui consacrerons ici un paragraphe particulier.

Fig. 30

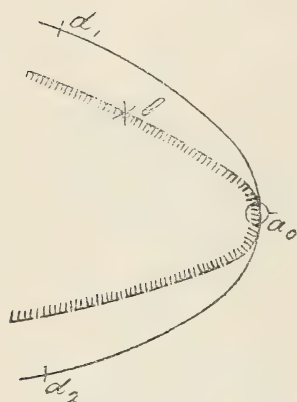
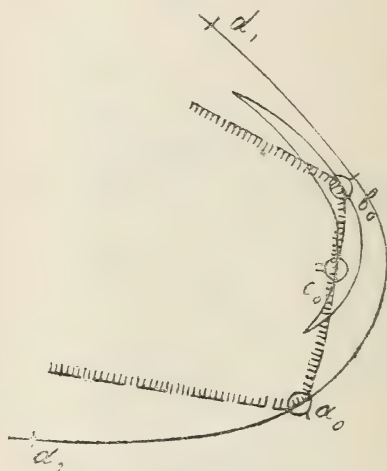


Fig. 31.



20. Soit fig. 30 la représentation des courbes spinodale ¹⁾ et connodale d'un pli, à point de plissement a_0 , de la surface ψ ; il arrive alors fréquemment qu'un abaissement de la température fait apparaître, en quelque point de la spinodale

¹⁾ On ne peut pas attribuer à chaque pli, c'est-à-dire à chaque branche de la courbe connodale, une branche particulière de la courbe spinodale. En général il n'est donc pas permis de parler de la courbe spinodale d'un pli. Pourtant cette locution inexacte ne donnera pas lieu à confusion dans le cas que nous traitons ici.

un point de plissement double hétérogène b . Continue-t-on à abaisser la température, on voit se développer le pli esquissé dans la fig. 12, mais qui, à l'origine, se trouve sur la partie non réalisable de la surface. Lors de l'abaissement ultérieur, toutefois, il se rapproche de plus en plus de la partie réalisable, comme l'indique la fig. 31, pour atteindre enfin par son point de plissement b_0 la connodale du pli principal, aussi que le montre la fig. 32. A ce moment, apparaît un plan tritangent, dont deux points de contact coïncident au point $b_0 = e_1$, tandis que le troisième se trouve en e_2 , le connode de e_1 dans le pli principal.

Fig. 32.

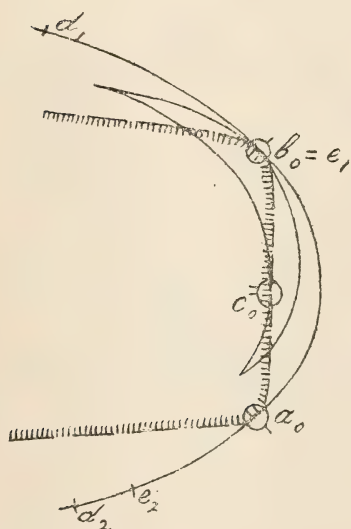
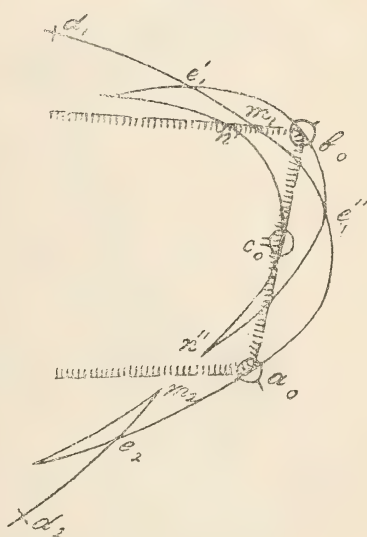


Fig. 33.



Ensuite, lors d'un nouvel abaissement de température, le plan tritangent e'_1, e_1, e_2 se développe, comme l'indique la fig. 33, pendant qu'en e_2 se forme une incurvation. Nous fixerons aussi l'attention sur les couples de points n'', n' et m_1, m_2 , qui sont respectivement des connodes du pli accessoire et du pli principal. Au cours de l'abaissement de température, les points m_1 et n' se rapprochent de plus en plus

l'un de l'autre, et il en est de même des points m_2 et n'' . A une certaine température, ils se rencontrent deux à deux sur la spinodale, aux points μ' et μ'' , et on a alors l'état représenté dans la fig. 34, où se réalise la particularité décrite au § 8, à savoir, que les deux connodes atteignent simultanément la spinodale, aux points μ' et μ'' . Au paragraphe cité, la signification de cette particularité a été exposée en détail. Conformément à ce qui y a été dit, un nouvel abaissement de température amènera l'état de la figure 35, où ce n'est

Fig. 34.

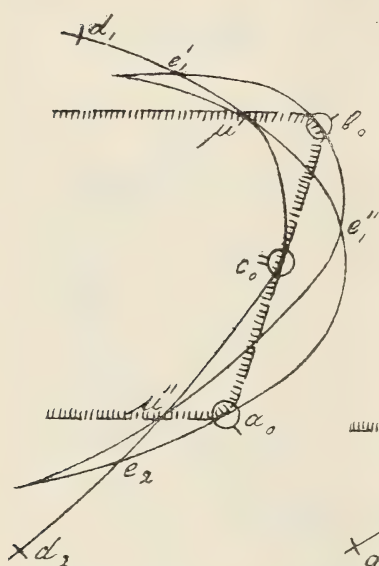
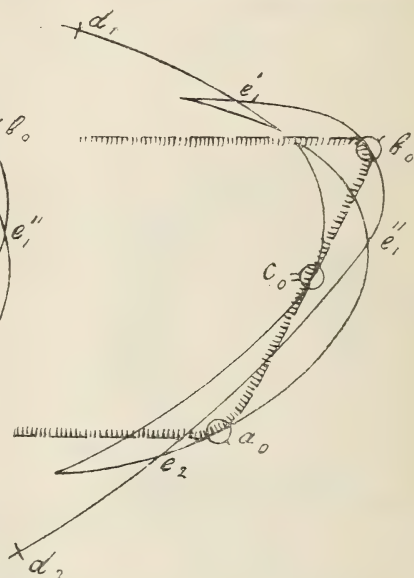


Fig. 35.



plus le point a_0 , mais le point b_0 , qui forme le point de plissement du pli principal, en d'autres termes, un état où le plan bitangent d_1, d_2 , en continuant à rouler, atteindra le point de plissement b_0 .

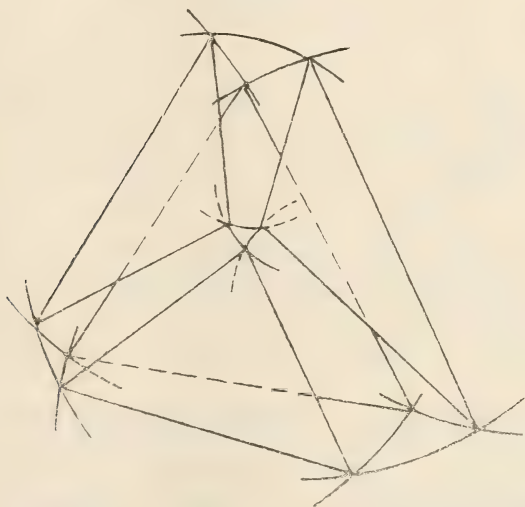
Bien que, pour la surface ψ , la coïncidence des points m_2, n'' et m_1, n' s'opère toujours sur une partie irréalisable de cette surface, il n'en est pas moins intéressant de savoir qu'entre les deux points de plissement, auxquels donne nais-

sance le dédoublement d'un pli en pli principal et pli accessoire, il n'existe pas une différence assez essentielle pour que l'un reste constamment le point de plissement du pli principal, l'autre celui du pli accessoire; au contraire, ces deux points peuvent échanger leurs rôles, sans qu'il en résulte de changements très apparents sur la partie réalisable de la surface.

Plan quadritangent.

21. Si l'on se représente un plan tritangent sur une surface progressivement déformée, on conçoit aisément qu'il doit par-

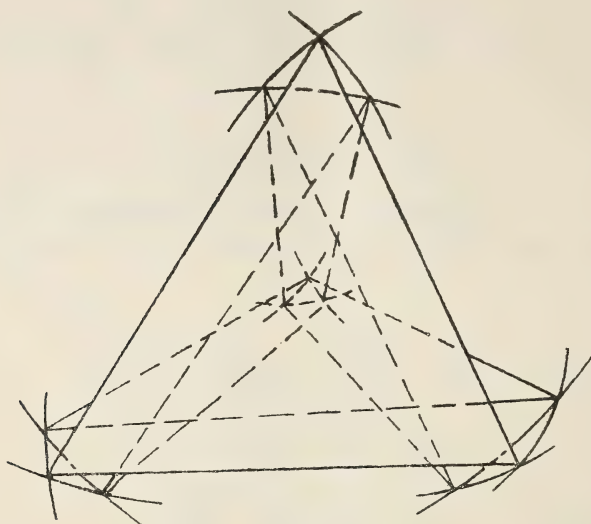
Fig. 36.



fois se produire un contact en un quatrième point de la surface. A ce moment, chacun des quatre points de contact est un point triple de la ligne connodale. Le paramètre subit-il toutefois un léger changement, alors les branches qui passaient par ces points s'écartent l'une de l'autre, et de chaque point triple il naît trois points doubles, dont l'ensemble appartient à quatre plans tritangents. Les fig. 36 et

37 aideront à faire comprendre comment, lors du passage du paramètre par la valeur critique, les choses se passent. Pour rendre ces figures plus claires, les plans tritangents y ont été

Fig. 37.



supposés opaques. On voit que le plan tritangent qui dans la fig. 36 se trouvait au-dessous des trois autres recouvre ceux-ci dans la fig. 37.

II^e SECTION. — PARTIE DESCRIPTIVE.

Les cas ${}_1a_2 \geq a_1$.

22. Tandis que le cas ${}_1a_2 < a_1 = a_2$, c'est-à-dire le cas où l'attraction des molécules hétérogènes est *plus petite* que l'attraction mutuelle des molécules homogènes, exigera une description détaillée, celui où l'attraction des molécules d'espèces différentes surpasse celle des molécules de même espèce se laisse traiter en quelques mots.

En admettant d'abord ${}_1b_2 = b_1 = b_2$ (comp. le § 2), il ne se produira sur la surface ψ (comp. la fig. 4, p. 28, du Mémoire de M. van der Waals) que le pli transver-

sal. Son développement commence à mi-largeur de la surface, à la température critique du mélange symétrique $T_2 = \frac{4}{27} \cdot \frac{a_1 + a_2}{MbR}$, au point $x = \frac{1}{2}$, $v = 3b$. Là apparaît, en effet, un point de plissement double homogène, à partir duquel, quand la température baisse, le pli se développe de la manière décrite au § 9. Il est limité de part et d'autre par des points de plissement de la première espèce, qui à la température $T_1 = \frac{8}{27} \cdot \frac{a_1}{MbR}$ atteignent les bords latéraux, après quoi le pli continue, lors de l'abaissement ultérieur de la température, à croître en largeur, sans qu'un plan tritangent se produise ou que d'autres singularités se présentent ¹⁾.

Lorsqu'on a $a_2 = a_1$, le pli se forme subitement sur toute la largeur, le long de la ligne $v = 3b$.

Si l'on renonce à la condition $b_2 = b_1 = b_2$, et qu'on suppose $b_2 < b_1 = b_2$, le pli longitudinal continue à faire défaut. A-t-on, au contraire, $b_2 > b_1 = b_2$, alors il existe, et cela à toute température ²⁾, un pli longitudinal, qui toutefois n'acquiert qu'une faible extension si b_2 diffère peu de b_1 et de b_2 . Nous montrerons en effet (voir § 44), que pour les points de sa courbe connodale on a toujours $v < b_x + (b_2 - b_1)$, et comme la partie réalisable de la surface ne commence qu'à

¹⁾ Le cas que nous venons de décrire se réalise pour les mélanges d'oxyde de carbone et d'acétylène. Tandis que la température critique des substances pures est respectivement 31° et 37°, le mélange à poids égaux possède une température critique de 41° (Comp. J. Dewar, *On the critical point of mixed vapours*, *Proc. Roy. Soc.*, T. 30, p 538—546, 1880). Il est donc clair que sur la surface ψ correspondante le pli transversal prendra naissance à peu près à mi-largeur de la surface à une température un peu au dessus de 41° et atteindra les bords à 31° et 37°.

²⁾ Il est clair que, pour $b_2 > b_1 = b_2$, il doit se faire à toute température, si la pression est suffisamment élevée, un dédoublement en deux mélanges, et qu'il doit donc toujours exister un pli longitudinal. En effet, $b_2 > b_1 = b_2$ signifie que le plus petit volume du mélange est plus grand que la somme des volumes occupés après dédoublement en deux substances.

des valeurs de $v > b_x$, la connodale ne s'étend donc jamais plus loin que jusqu'à la distance $,b_2 - b_1$ de la limite de la surface du côté des petits volumes. Néanmoins, à une température très basse, un plan tritangent finira par se produire, de la manière décrite au § 38.

Le cas $,a_2 < a_1$. Aperçu général.

23. Si nous voulons essayer de résumer en peu de mots ce qui arrive dans le cas $,a_2 < a_1$, quand on descend des hautes températures vers les basses, il faut noter d'abord que le pli longitudinal se développe *toujours*, tandis que le pli transversal ne se développe, au moins sur la partie réalisable ¹⁾ de la surface, que *lorsque* $,a_2 > \frac{1}{3} a_1$. Dans le pli longitudinal s'opère constamment, à une certaine température, la production, décrite au § 20, d'un pli accessoire; mais, à cause de la parfaite symétrie de la surface, cette production a lieu d'une manière spéciale, de façon que l'état de la fig. 34 est toujours maintenu (voir les fig. A_1 et A_2 Planche XIII). Quand $,a_2 < \frac{1}{3} a_1$, les deux points de plissement de la première espèce (α_1) et (α_2) atteignent chacun, lors d'un abaissement ultérieur de la température, l'un des deux bords latéraux (voir fig. A_3), savoir, à la température critique des substances non mêlées,

A-t-on, au contraire, $,a_2 > \frac{1}{3} a_1$, alors le pli transversal apparaît à son tour. Il est composé de deux moitiés (voir fig. B_3), qui se développent chacune à partir d'un des bords latéraux. Aussi longtemps que $,a_2 < \frac{5}{13} a_1$, les deux moitiés ne s'unissent pas, mais se fondent chacune avec l'un des plis du système longitudinal (voir fig. B_4 Planche XIV); pour $,a_2 > \frac{5}{13} a_1$, au contraire, elles se réunissent, à la température critique du mélange à proportions moléculaires égales, en un pli transversal unique (voir fig. D_4'' Planche XV), *avec* ou *sans*

¹⁾ Voir plus loin, § 27. A proprement parler, il se forme *toujours* un pli transversal, mais pour $,a_2 < \frac{1}{3} a_1$, ce pli naît à mi-largeur de la surface et n'atteint jamais la partie réalisable.

dédoublement préalable de chacune d'elles, comme dans la fig. D_4 Planche XIV. Dans tous les cas, tôt ou tard, avant ou après la réunion des deux moitiés en un pli transversal unique, il apparaît de ces plis accessoires, dont les points de plissement (α_3) et (α_4) finissent par coïncider avec (α_1) et (α_2) ; cette coïncidence peut toutefois se faire sur la partie irréalisable de la surface.

Quand ${}_1a_2$ ne diffère que peu de a_1 , le pli longitudinal ne se développe qu'à de basses températures, où le pli transversal a déjà atteint tout son développement. A la rencontre de ces deux systèmes de plis, il se forme alors un plan tritangent (voir fig. E Planche XV), qui, si ${}_1a_2 > 0,67...a_1$, recouvre pour ainsi dire les accidents plus complexes dont il vient d'être question, de sorte que ceux-ci se produisent sur la partie non réalisable de la surface.

En ce qui concerne ce plan tritangent, il se forme aussi pour d'autres rapports entre ${}_1a_2$ et a_1 , et, à des températures suffisamment basses, il existe toujours. La manière dont il prend naissance peut toutefois varier. Pour de petites valeurs de ${}_1a_2$, il se forme (voir fig. A_2) lors du dédoublement du pli longitudinal; pour des valeurs un peu plus grandes, le plan tritangent qui existe aux basses températures est le produit de la fusion de plusieurs plans tritangents (voir les fig. D_4 , D_5 , D_6), fusion qui peut même faire apparaître momentanément un plan quadritangent, à savoir, chaque fois qu'on a $0,67...a_1 > {}_1a_2 > 0,53...a_1$.

24. De cet aperçu général ressort la nécessité d'étudier plus en détail, chacun séparément, les divers cas qui peuvent se présenter. Par la série de figures, $A_1—E$, nous tâcherons d'élucider ce qui se passe dans chacun de ces cas. Ces figures ne sont *pas* construites à une échelle déterminée. Le calcul numérique de l'allure des courbes connodales et spinodales aurait demandé un long travail, d'utilité douteuse. En outre, les figures auraient pris des proportions embarrassantes. Ainsi, par exemple, sur la partie de la surface à laquelle se rap-

portent les grands volumes, on doit, aux basses températures, se représenter les courbes connodales reportées beaucoup plus loin à gauche. On ne peut donc tirer de nos figures que des conclusions qualitatives.

25. Au plan $v = b$, duquel la surface ψ se rapproche asymptotiquement, nous donnerons le nom de paroi postérieure, aux plans $x = 0$ et $x = 1$ celui de parois latérales. La projection sur le plan vx sera appelée le *plan*. Les courbes connodales sont tracées en lignes pleines, les courbes spinodales en lignes ponctuées. Les parties de la surface qui sont à courbure positive et dont le côté convexe est tourné vers le bas, c'est-à-dire, vers le plan vx , ont été laissées en blanc dans nos figures; les parties à courbure négative et celles dont la courbure est positive mais tournée vers le haut, ont été distinguées les unes des autres par des hachures différentes. Les points de plissement sont marqués par de petits cercles, pourvus de un ou de deux petits traits, suivant que ces points appartiennent à la première espèce ou à la seconde. Les lignes rouges représentent des droites joignant deux connodes.

Outre le *plan*, nous avons aussi représenté quelquefois le contour apparent de la projection de la surface sur le plan $v\psi$. Ce contour recevra le nom de profil.

Le rapport $\frac{1}{a_2} \frac{a_2}{a_2}$ sera désigné par κ . Nous commençons par le sous-cas $\kappa < \frac{1}{9}$.

A. Le sous-cas $\kappa < \frac{1}{9}$.

26. Lorsque l'échelle des températures est parcourue de haut en bas, le pli longitudinal fait sa première apparition à la température $T_1' (') = (1 - \kappa) \frac{a_1}{MbR}$, tout en haut de la

¹⁾ Au sujet de cette température, ainsi que d'autres températures remarquables, voir § 39. Nous marquons d'un seul accent les températures qui ont rapport en général au système des plis longitudinaux; celles qui concernent le pli transversal ne reçoivent pas d'accent; celles qui sont relatives à la fusion des deux espèces de plis portent deux accents.

surface, sur la partie qui s'approche asymptotiquement de la paroi postérieure ¹⁾. Initialement, il possède la forme indiquée par les figures A_1 (plan) et A'_1 (profil). En avant se trouve le point de plissement (α) , qui d'abord est de la première espèce. Le profil montre deux contours apparents, qui en (α') (correspondant à (α)) se rattachent tangentiellement l'un à l'autre. L'un de ces contours $(p \alpha' q)$ correspond à la section moyenne $x = \frac{1}{2}$, l'autre $(p \alpha' r)$ donne la projection de la courbe connodale sur le profil. La troisième ligne représente la ligne marginale de la surface, c'est-à-dire, l'isotherme pour $x = 0$ ou $x = 1$.

27. La température s'abaissant *ensuite*, le point de plissement (α) se déplace de plus en plus vers la gauche, jusqu'à la température $T_2' = (1 - \kappa) \left(1 - \sqrt{\frac{2-2\kappa}{5-\kappa}}\right) \frac{a_1}{MbR}$, où commence un changement important. Ce changement se trahit par la circonstance que le point de plissement (α) change d'espèce ²⁾. En y regardant de plus près, toutefois, on reconnaît qu'à cette température il y a coïncidence de trois points de plissement (α) , (α_1) et (α_2) (voir fig. A_2), qui s'écartent l'un de

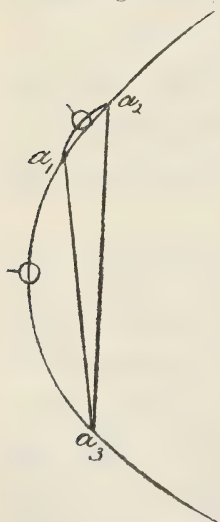
1) A bien considérer les choses, le pli longitudinal naît, à la température T_1' , d'un point de plissement double homogène pour lequel on a $v = b$, $\psi = \infty$. L'un des deux points de plissement reste invariablement à cette place, tandis que l'autre avance sur la surface lorsque la température s'abaisse.

2) Suivant la théorie générale (voir *Wien. Ber.* ou *Arch. Néerl.*, l. c., § 26), un pareil changement d'espèce est impossible. Cette apparente contradiction m'a conduit à examiner la question de plus près et, par suite, à découvrir la possibilité d'un plan tritangent dans le cas où le système longitudinal existe *seul*. Effectivement, on n'a affaire ici qu'à la production d'un pli accessoire, naissant d'un point de plissement double hétérogène; mais ce point de plissement double apparaît précisément à la place où se trouvait déjà un point de plissement. Une légère altération de la symétrie suffit, toutefois, pour que le pli accessoire se forme à droite ou à gauche du point de plissement du pli principal. Cela est donc toujours le cas lorsque a_1 n'est pas exactement égal à a_2 .

l'autre quand la température continue à baisser: en même temps, les courbes connodales, pour autant qu'elles sont situées sur la partie réalisable de la surface, prennent l'allure représentée par la fig. A_2 . Quant à la manière dont les connodales devraient être prolongées sur la partie *non* réalisable, la fig. 34 en donne une idée, si l'on suppose cette figure symétrique. Par suite de la parfaite symétrie, la connexion entre le pli principal et le pli accessoire, telle qu'elle existe aux points μ' et μ'' de la fig. 34, persiste toujours. Mais le moindre dérangement de la symétrie fait apparaître les états des fig. 33 ou 35, où alors soit (α) et (α_1) , soit (α) et (α_2) , doivent être considérés comme les points de plissement du pli accessoire.

En bornant notre attention à ce qui est physiquement réalisable, nous avons affaire à un plan tritangent $(\alpha_1)(\alpha_2)(\alpha_3)$, dont la fig. A'_2 fait mieux comprendre la présence. Des deux côtés de ce plan tritangent on trouve des branches de la connodale, le long desquelles les connodes (α_1) et (α_2) , ou (α_1) et (α_3) , peuvent être amenés à coïncider aux points

Fig. 38.



de plissement (α_1) ou (α_2) . Au début de sa formation, le triangle $(\alpha_1)(\alpha_2)(\alpha_3)$ est très obtusangle. En cas de symétrie parfaite il est naturellement toujours isocèle. Aussitôt, toutefois, qu'il manque quelque chose à la symétrie, la première apparition se fait de la manière indiquée dans la fig. 38, c'est-à-dire, qu'il y a dès l'origine une différence finie entre l'état (α_3) et les deux états (α_1) et (α_2) .

28. A la suite d'un *nouvel* abaissement de température, la courbe spinodale prend la forme indiquée dans la fig. A_3 , tandis que les points de plissement (α_1) et (α_2) se rapprochent des parois latérales, qu'ils

atteignent à la température $T_1 = \frac{8}{27} \cdot \frac{a_1}{M b R}$, en des points pour lesquels $v = 3 b$. Cette température n'est pas autre chose que la température critique des deux substances non mélangées. Au-dessous de cette température, les points de plissement (α_1) et (α_2) disparaissent de la partie réalisable de la surface. La fig. A_4 représente l'état qui existe au moment où la température a tout juste atteint la valeur $T_1 = (1 - \kappa) \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}(1 - \kappa)}\right) \frac{a_1}{M b R}$. La spinodale (ordinairement du quatrième degré) dégénère alors en une ligne droite (β) (α) et en une courbe du troisième degré.

29. Dans l'allure des courbes connodales sur la partie réalisable de la surface il ne survient plus, si la température continue à s'abaisser, de notables changements de nature qualitative; mais le cours de la spinodale subit encore des modifications très remarquables.

A la température $T_2 = \frac{4}{27} (1 + \kappa) \frac{a_1}{M b R}$, en effet, il se produit un point de plissement double homogène, à l'endroit où $x = \frac{1}{2}$, $v = 3 b$, et de ce point de plissement double se développe, de la manière décrite au § 9, un nouveau pli, à points de plissement de la seconde espèce, (α_3) et (α_4) . La partie à courbure positive de la surface, en dedans de la nouvelle branche de la spinodale, tourne sa concavité vers le bas. Dans la fig. A_5 cette nouvelle branche est représentée.

A la température plus basse $T''_2 = (1 - \kappa) \left(1 - \sqrt{\frac{1 - \kappa}{1 + \kappa}}\right) \frac{a_1}{M b R}$, la spinodale possède un point double (voir fig. A_6), résultant de ce que le point (δ) de la fig. A_5 rejoint le point (α) . Ce point double (μ) constitue sur la surface un point d'osculation de l'espèce décrite au § 13. Le point de plissement (α) y est venu en coïncidence avec deux points de plissement qui sont imaginaires à une température plus haute ou plus basse. Aussi la suite des modifications, indiquée par la fig. A_7 ,

est-elle en parfait accord avec ce qui a été dit au § 13.

Dans cette figure A_7 on trouve représenté l'état qu'atteint la surface ψ à basse température. Lors d'un abaissement ultérieur, la partie (α) , (α_3) , (ϵ) , (α_4) de la surface qui tourne sa concavité vers le bas, s'étend de plus en plus, sans toutefois atteindre jamais les parois latérales. Cet état *final* est le même que celui de tous les sous-cas suivants. Dans la fig. A'_7 est esquissé le profil correspondant. La section moyenne présente deux points d'inflexion (δ') et (ϵ') , qui correspondent à (δ) et (ϵ) . Ces points d'inflexion ont fait leur apparition à la température T_2 .

Le cas de transition $x = \frac{1}{9}$.

30. Dans le cas de transition $x = \frac{1}{9}$, les deux températures T_1 , et T_1'' sont égales. Les figures A_1 , A_2 et A_3 peuvent encore s'appliquer à ce cas. Dans la fig. A_4 , où l'on a alors $T = T_1 = T_1''$, on doit se représenter les deux points (γ) et (β) confondus en un point unique, correspondant, pour ce qui concerne le cours des courbes spinodale et conodale, au point (μ_1) de la fig. B_4 . Ensuite viennent encore avec des modifications purement quantitatives, les figures A_5 , A_6 et A_7 .

B. Le sous-cas $\frac{1}{9} < x < \frac{5}{13}$.

31. Pour le cas $x > \frac{1}{9}$, les figures A_1 et A_2 peuvent être reprises sans modifications qualitatives. Il faut seulement dans la figure A_2 reculer le système des plis longitudinaux plus à droite. A la température T_1 il s'introduit toutefois une importante différence. Tandis que pour $x < \frac{1}{9}$, à cette température, le système des plis longitudinaux atteint les bords latéraux, il y a maintenant, à cette température, apparition des deux moitiés d'un pli transversal. Laisse-t-on alors s'abaisser encore un peu la température, on arrive à l'état indiqué dans la fig. B_3 . Il existe alors cinq points de plissement (α) (α_1) (α_2) (α_3) (α_4) . A la température T_1'' , (α_3) et (α_1) se confondent en un

point de plissement double homogène (μ_1) , (α_4) et (α_2) en un autre point double (μ_2) (voir fig. B_4). L'abaissement ultérieur donne naissance à l'état esquissé dans la fig. B_5 (comparez § 10). En cas d'un abaissement encore plus considérable, un point de plissement double se forme au point $x = \frac{1}{2}$, $v = 3b$, et l'on obtient des figures comme A_5 , A_6 et A_7 .

Le cas de transition $\kappa = \frac{5}{13}$.

32. Une modification essentielle dans le mode de transformation de la spinodale se produit au moment où κ devient plus grand que $\frac{5}{13}$. En effet, pour κ précisément $= \frac{5}{13}$, il y a coïncidence des deux températures T_2 et T_2'' , celles, respectivement, où se forme la partie à courbure positive $(\delta)(\alpha_3)(\epsilon)(\alpha_4)$ (voir fig. A_5), et où se confondent les deux points (δ) et (α) . Cela veut dire que le point de plissement double, dont provient la partie à courbure positive, se forme, au point $x = \frac{1}{2}$, $v = 3b$, à la température précise pour laquelle la courbe spinodale $(\beta)(\alpha)$ passe par ce point. On trouve que cette courbe présente alors, en ce point, un point de rebroussement, de la manière indiquée dans la fig. O' . A cet état succède celui qui est représenté dans la fig. A_7 .

C. Le sous-cas $\frac{5}{13} = 0,384... < \kappa < 0,53...$

33. Lorsqu'on a $\kappa > \frac{5}{13}$, il se produit encore d'autres points de plissement, et la partie concave-concave se forme d'une autre manière que pour $\kappa < \frac{5}{13}$. Pour nous faire une idée nette de ce qui arrive, nous partons de la fig. B_5 , dans laquelle, toutefois, on doit se figurer la ligne de démarcation $(\beta)(\alpha)$ de la partie concave-convexe assez notablement déplacée vers la droite. Sur cette ligne de démarcation apparaissent maintenant des points de plissement doubles hétérogènes, d'où se développent, comme dans la fig. C_6 , les points de plissement (α_5) , (α_6) , (α_7) ; (α_3) . En même temps, cela va sans dire, il y a formation de plis accessoires sur la partie non réalisable

de la surface. Tant que x ne surpasse $\frac{5}{13}$ que de peu, il est sûr que la production de ces points de plissement doubles hétérogènes a lieu *après* la fusion des plis transversaux avec les plis du système longitudinal, pourtant pour x plus grand qu'une certaine valeur, dont nous n'avons pas fait la détermination exacte, l'apparition de ces points de plissement doubles aura lieu peut-être avant la susdite fusion, esquissée dans la fig. B_4 . En tout cas une formation de plans tritangents (tels qu'en indique la fig. D_4) ne s'opère pas, tant que $x < 0,53$... Jusqu'à cette valeur de x , la fig. C_6 est donc l'expression exacte de l'état des choses.

Continue-t-on à faire baisser la température, jusqu'à la valeur T_2 et au-dessous, les deux points de plissement (α_5) et (α_6) viennent en coïncidence, après quoi s'établit l'état représenté par la fig. C_7 . La partie à courbure positive isolée contient trois points de plissement de la seconde espèce et se contracte, lors d'un abaissement ultérieur de la température, en un point d'osculation, d'où se développe ensuite, conformément à la théorie générale § 12, une partie à courbure positive tournant sa concavité vers le bas; l'état est alors tel que le montre la fig. A_7 .

Le cas de transition $x = 0,53$...

34. La transition au sous-cas suivant, dans lequel il se forme un plan quadritangent, a lieu lorsque la coïncidence des points de plissement (α_5) et (α_6) s'opère juste au moment où le sommet (a_1) du plan tritangent $(a_1)(a_2)(a_3)$ atteint le point $x = \frac{1}{2}, v = 3b$, où la susdite coïncidence se produit. Qu'on se représente donc d'abord dans la fig. C_6 , le plan tritangent déplacé vers la droite, assez loin pour que le sommet (a_1) tombe à droite de la ligne $v = 3b$. Alors en cas de la valeur de transition $x = 0,53$..., on arrivera en abaissant la température, pour $T = T_2$, à l'état de la fig. O'' . Dans cet état, il passe par le point (a_1) , outre les branches de la connodale tracées dans la figure, deux autres branches, qui toutefois

restent sur la partie non réalisable de la surface; mais ces deux branches doivent se montrer sur la partie réalisable lorsque, comme dans le sous-cas suivant, z est pris encore un peu plus grand et que, par suite, le point (α_1) tombe à droite du point $v = 3b$, où la réunion de (α_3) et de (α_6) a toujours lieu. Dans le cas de transition l'état de la fig. O' est suivi par celui de la fig. C_7 , puis par celui de la fig. A_7 .

D. Le sous-cas $0,53... < z < 0,67...$

35. Entre les valeurs limites $0,53...$ et $0,67...$, il existe plusieurs modes de passage, qui, dissemblables à certains égards, ont ceci de commun qu'ils conduisent tous à la formation d'un plan quadritangent.

Dans ces modes de passage, autant que z ne s'approche pas trop de la limite supérieure, l'état des choses représenté par la figure B_3 est suivi par celui de la figure D_4 . Toutefois il faut faire cette réserve que peut-être, pour des valeurs de z peu différentes de $0,53...$, les plans tritangents $(b_1)(b_2)(b_3)$ et $(b_2)(b_4)(b_6)$ ne se forment qu'après la fusion des points de plissement (α_3) et (α_1) .

Si nous partons maintenant de l'état de la fig. D_4 , un nouvel abaissement de température conduira nécessairement à l'état de la fig. D_5 , ¹⁾ soit que, comme il arrive lorsque $z < 0,565...$, la coïncidence des points de plissement (α_3) et (α_1) s'opère avant celle de (α_5) et (α_6) , soit que ces deux fusions aient lieu, comme pour $z > 0,565...$, dans l'ordre inverse, ou, comme pour $z = 0,565...$, simultanément.

Il est clair aussi que, la température continuant à s'abaisser, le point (α_1) doit atteindre la courbe connodale $(b_3)(b_4)$. Les trois points $(\alpha_1)(b_3)(b_4)$ viennent alors coïncider au point (e) de la fig. D_6 , de même (b_1) et (b_2) en (c) , (b_5) et (α_2) en (d_1) ,

¹⁾ Auquel, d'ailleurs, on arriverait également si le plan tritangent $(b_1)(b_3)(b_5)$ s'était formé après la coïncidence de (α_1) et (α_1) .

(b_6) et (a_3) en (d_2) . A ce moment, il existe un plan quadritangent. Dans la fig. D'_6 on trouve représenté le profil correspondant.

Si la température descend encore plus bas, la partie isolée, à courbure positive de la surface, s'élève au-dessus du plan tangent (c) (d_1) (d_2) , qui par suite redevient plan tritangent. Ensuite, cette partie se contracte en un point d'osculation et l'état de la fig. A_7 surgit.

36. Lorsque α approche de la valeur limite $0,67 \dots$, les états parcourus lors de l'abaissement de la température ne sont plus *tout à fait* les mêmes. La valeur précise de α , où la transition s'opère, ne m'est pas connue; sa détermination aurait exigé un calcul pénible, que la légère différence dans la marche des choses ne m'a pas paru légitimer suffisamment. Cette différence consiste en ce que le fusionnement des deux moitiés des plis transversaux a lieu *avant* l'apparition du plan tritangent (b_1) (b_3) (b_5) de la figure D_4 , et que (voir la fig. D''_4), le point de plissement (α_1) atteint la courbe connodale du pli transversal avant d'arriver en coïncidence avec (α_3) .

Dès que dans ce cas, lors de l'abaissement ultérieur de la température, (α_1) atteindra la connodale du pli transversal, on aura évidemment l'état esquissé dans la fig. D_5 , avec cette seule différence que le cours de la spinodale sera d'abord un peu différent, parce que la coïncidence de (α_1) et (α_3) ne s'est pas encore produite. De l'état de la fig. D_5 se développe de nouveau nécessairement l'état de la fig. D_6 , c'est-à-dire, le plan quadritangent. ¹⁾

¹⁾ Peut-être en comparant les divers cas traités jusqu'ici sera-t-on frappé par la circonstance que c'est tantôt le point de plissement primitif du pli transversal (comme dans la figure B_3) tantôt le point de plissement du pli accessoire (comme dans la figure D_4), qui arrive en coïncidence avec le point de plissement (α_1) . En effet il m'en a coûté beaucoup de réflexions pour démêler comment une transition graduelle était possible entre ces cas. Pour le lecteur que la question pourrait intéresser, je donnerai les indications suivantes: lorsque α est plus petit ou un peu plus grand que $0,53 \dots$, le point de plissement double hétérogène se développe à gauche du

Le plan quadritangent.

37. Nous ferons remarquer ici, en premier lieu, que la formation du plan quadritangent n'est en rien liée à la symétrie parfaite de la surface. Même si cette symétrie est altérée, le plan continuera à se produire.

En second lieu, bien qu'il n'existe un plan quadritangent qu'à une température unique, l'état qu'il caractérise possède pourtant une certaine stabilité et ne pourra nullement se soustraire à l'observation. Supposons, en effet, que par abaissement de température on ait atteint l'état indiqué par la fig. D_6 ; il n'y aura alors en présence, initialement, que trois des quatre mélanges possibles. Quant à savoir *quels* seront ces mélanges, cela dépendra du volume total et de la valeur de x , c'est à dire de la proportion du mélange. Si, par exemple, le point x , v tombe à l'intérieur du triangle $(c) (e) (d_1)$, il y aura les trois mélanges indiqués par les points (c) , (e) et (d_1) . Le mélange (e) se présentera donc toujours avec deux des trois mélanges (d_1) , (d_2) , (c) . Continue-t-on maintenant à soustraire de la chaleur, il n'en résultera pas d'abaissement de température, mais le quatrième mélange prendra naissance, principalement, à ce qu'il me semble, aux dépens du mélange (e) . Ce n'est qu'après la disparition totale de ce dernier qu'une nouvelle soustraction de chaleur pourra déterminer un abaissement

point de plissement primitif: pour une certaine valeur de x , il se forme *sur* ce point; pour des valeurs plus grandes, à droite de ce point. Pendant le cours de l'abaissement de température c'est toujours le point de plissement situé le plus à droite qui se fusionne avec (u_1) (voir fig. D_4), le plus à gauche, avec (u_6) . Pour les valeurs de x voisines de l'une des valeurs limites 0,38. . ou 0,67. ., c'est le point de plissement primitif, celui qui existe avant la production du point de plissement double hétérogène et qui est en même temps le point de plissement du pli principal, qui arrive le premier en coïncidence. Pour les valeurs moyennes toutefois, le point de plissement formé plus tard peut (voir § 20) être devenu, avant son fusionnement point de plissement du pli principal.

de température. De même, une augmentation ou une diminution de volume ne pourra occasionner aucun changement de température avant qu'un des quatre mélanges ait disparu.

E. Le sous-cas $0,67 \dots < x < 1$.

38. Lorsque x surpasse $0,67 \dots$ le point de plissement (α) du pli longitudinal rencontre la courbe connodale du pli transversal avant de s'être séparé en trois points de plissement (α), (α_1) et (α_2), donc, avant que la température soit descendue jusqu'à T_2' . L'état qui en résulte est représenté dans la fig. E. Il existe un plan tritangent (α_1) (α_2) (α_3), qui lors de l'abaissement de la température s'étend continuellement; la courbe spinodale se comporte exactement comme dans le sous-cas D. Les plans tritangents de la fig. D₄ ne se montrent pas, vu que, recouverts par le plan tritangent de la fig. E, ils restent irréalisables.

Les températures remarquables.

39. Nous donnerons ici un résumé de la signification des températures T_1 , T_2 , T_1' , T_2' , T_1'' , T_2'' .

La température T_1 est la température critique des substances non mélangées. Pour $x > \frac{1}{9}$, elle représente le moment où les deux moitiés du pli transversal apparaissent sur la surface, aux bords latéraux (voir fig. B₃). Pour $x < \frac{1}{9}$, au contraire, cette température représente le moment où les points de plissement (α_1) et (α_2) du système des plis longitudinaux atteignent les bords latéraux, pour quitter en quelque sorte

la surface (voir fig. A₃). On a $T_1 = \frac{8a_1}{27MbR}$.

La température T_2 est la température critique du mélange symétrique (à proportions moléculaires égales des deux substances). Pour $x > \frac{5}{13}$, elle représente le moment du fusionnement

des deux moitiés du pli transversal (voir fig. D_4); pour $\kappa < \frac{5}{13}$, la formation de la partie de la surface qui tourne sa concavité en bas, à laquelle correspond un pli transversal toujours irréalisable (voir fig. A_5). On a $T_2 = \frac{4(1+\kappa)a}{27MbR}$.

Pour $\kappa < 1$ on a donc constamment $T_1 > T_2$.

40. La température T_1' est celle où le pli longitudinal apparaît sur la surface, à la paroi postérieure. Elle possède cette signification pour toutes les valeurs de κ . Son expression

est: $\frac{(1-\kappa)a_1}{MbR}$. Elle peut (pour $\kappa > \frac{1}{2}\frac{9}{7}$) être plus basse que

la température T_1 , à laquelle se forme le pli transversal, et même (pour $\kappa > \frac{2}{3}\frac{3}{7}$) plus basse que celle où s'opère la jonction des plis transversaux. Pour $\kappa < \frac{1}{2}\frac{9}{7}$, c'est-à-dire dans les cas A , B , C et D , le pli longitudinal se produit avant le pli transversal.

La température T_2' est celle où, outre le point de plissement (α) du pli longitudinal, il apparaît deux autres points de plissement (α_1) et (α_2) du système des plis longitudinaux.

Elle est égale à: $\frac{(1-\kappa)a_1}{MbR} \left(1 - \sqrt{\frac{2(1-\kappa)}{5-\kappa}}\right)$. On a constamment $T_2' < T_1'$; le pli longitudinal commence donc toujours comme pli unique.

41. La température T_1'' indique pour $\kappa > \frac{1}{9}$ le moment où confluent les courbes spinodales du système des plis transversaux et du système des plis longitudinaux. Les points de plissement (α_1) et (α_3), (α_2) et (α_4) (voir les fig. B_3 , B_4 , D_4 et D_4'') viennent alors en coïncidence, et la courbe spinodale présente deux points doubles; d'une courbe du quatrième degré, sa projection dégénère en une droite et en une courbe du troisième degré. (Voir la figure B_4 .) Pour $\kappa < \frac{1}{9}$, cette température perd beaucoup de sa signification, car alors le système des plis transversaux ne se forme pas, on plutôt il se forme d'une manière entièrement différente. La dégénération continue toutefois à se produire (voir fig. A_4).

Cette température T_1'' a pour valeur: $\frac{(1-x)a_1}{M b R} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}(1-x)}\right)$.

Elle est toujours inférieure à la température T_2' , c'est-à-dire, la confluence des courbes spinodales des deux systèmes de plis n'a *jamaïs* lieu avant que le pli longitudinal n'ait développé son pli accessoire. En la comparant avec la température T_1 , à laquelle le pli transversal se montre sur la surface, on reconnaît que pour $x = \frac{1}{9}$ ces deux températures deviennent égales l'une à l'autre. Le pli transversal se confond alors avec le pli longitudinal au moment même où il apparaît sur la surface. Mais, pour des valeurs plus grandes ou plus petites que $x = \frac{1}{9}$, on a $T_1 > T_1''$. En effet, pour $x = \frac{1}{9}$, on a non seulement $T_1 = T_1''$ mais encore $\frac{\delta T_1}{\delta x} = \frac{\delta T_1''}{\delta x}$, tandis que $\frac{\delta^2 T_1}{\delta x^2}$ et $\frac{\delta^2 T_1''}{\delta x^2}$ diffèrent l'un de l'autre.

La température T_2'' , enfin, est celle où la surface présente un point d'osculation. Pour $x > \frac{5}{13}$, elle marque le moment où une partie isolée à courbure positive se contracte en un seul point pour reparaitre ensuite avec la concavité tournée de l'autre côté, c'est à dire vers le bas. A cette température les trois points de plissement (α), (α_7) et (α_8) (voir fig. C_7) coïncident. Pour $x < \frac{5}{13}$, au contraire, on a, à cette température, l'état de la fig. A_6 , où le point de plissement (α), qui à une température plus élevée (voir la fig. A_5) est uni à la branche de la spinodale placée le plus à gauche, passe sur l'autre branche (voir la figure A_7). Pour $x = \frac{5}{13}$, on obtient, à cette température, l'état de la fig. O^1 , où cinq points de plissement coïncident en (α). On a $T_2'' = \frac{(1-x)\alpha_1}{M b R} \left(1 - \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}\right)$, et par conséquent pour $x < 1$ toujours $T_2'' < T_1''$. Au reste, la température en question offre moins d'intérêt que les autres, en tant qu'elle se rapporte à un phénomène qui s'accomplit tout entier sur la partie non réalisable de la surface.

Les cas ${}_1b_2 = b_1 \mp \Delta$.

42. Toutes les figures $A-E$ sont relatives au cas de $b_1 = b_2 = {}_1b_2$ (comparez le § 2); mais il est facile d'indiquer quelles modifications elles devront subir dans les cas $b_1 = b_2 > {}_1b_2$ et $b_1 = b_2 < {}_1b_2$, autant, du moins, que la différence entre b_1 et ${}_1b_2$ n'atteint qu'une faible valeur. Alors, en effet, les figures n'éprouveront de changements appréciables qu'au voisinage de la paroi postérieure où les volumes ne surpassent b_1 que de peu. Là, toutefois, le changement sera *très* important. Pour ${}_1b_2 < b_1$, en effet, la courbe spinodale n'atteindra jamais la ligne $v=b$, qui maintenant est légèrement courbée.

Fig. 39.

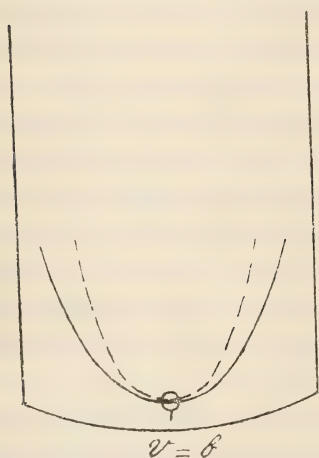
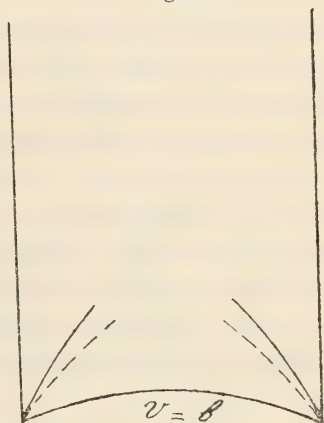


Fig. 40.



Le pli longitudinal trouvera alors son origine en un point de plissement double, pour lequel on a $x = \frac{1}{2}$ et v un peu plus grand que b , et qui se scinde en deux points de plissement, dont l'un correspond à (a) des figures $A-E$, tandis que l'autre se rapproche de plus en plus de la ligne $v=b$, sans toutefois l'atteindre, sauf au zéro absolu. Dans toutes nos figures nous devons donc, lorsque ${}_1b_2 < b_1$, laisser se terminer le pli longi-

tudinal, du côté des petits volumes, de la manière indiquée dans la fig. 39 ci-dessous.

Quand, au contraire, $b_2 > b_1$, il existe toujours, même à la température la plus élevée, un pli longitudinal. La courbe spinodale passe par les points $v = b$, $x = 0$ et $v = b$, $x = 1$, mais ne s'éloigne, aux températures élevées, qu'extrêmement peu de la ligne $v = b$; il en est de même de la courbe conodale à connodes symétriques. Ainsi donc, pour $b_2 > b_1$, la conodale et la spinodale doivent être terminées, du côté des petits volumes, comme l'indique la fig. 40.

Appendice. La surface ψ pour le mélange éther-eau.

43. Parmi les liquides non miscibles en toutes proportions, il n'y en a que très peu pour lesquels on possède des données concernant la manière dont ils se comportent quand on les mêle à différentes températures et sous différentes pressions. Le mélange éther-eau est le seul pour lequel il m'ait paru possible, en m'appuyant sur quelques communications verbales de M. van der Waals et en tenant compte des résultats de la théorie générale des plis, d'établir la marche probable des choses, c'est-à-dire, d'indiquer les transformations que la surface ψ éprouve successivement lorsque la température varie.

Partons d'une température élevée et marchons vers des températures plus basses. La fig. F_1 représente alors la première formation d'un pli. Ce pli apparaît à la température critique de la vapeur d'eau.

La température continuant à baisser, le point de plissement (α) s'avance vers le côté des petits volumes, tout en s'éloignant du bord. En même temps il se forme, quelque part sur la courbe spinodale, un point de plissement double hétérogène, dont le dédoublement donne lieu à la production d'un nouveau pli (voir la fig. F_2 (1), à comparer avec la fig. 5 du

Mémoire de M. van der Waals), qui *initialement* reste borné à la partie non réalisable de la surface, mais dont le point de plissement (β) se rapproche de plus en plus de la courbe connodale du pli primitif. Dès que cette courbe est franchie, on passe à l'état de la fig. F_3 . Dans cet état, il y a un plan tritangent (a_1), (a_2), (a_3), ce qui signifie que, pour des proportions convenablement choisies des deux substances, il existe un mélange gazeux à côté de deux mélanges liquides. Une légère augmentation de température ramène toutefois l'état de la fig. F_2 , c'est-à-dire que le liquide riche en éther se fusionne avec le mélange gazeux.

L'abaissement de température est-il poussé plus loin, le point de plissement (β) se déplace toujours davantage vers le côté de l'éther, jusqu'à ce que, à la température critique de l'éther, il atteigne le bord, comme dans la fig. F_4 , pour disparaître ensuite de la surface, comme dans la figure F_5 . Probablement, la surface présente alors aussi une partie à courbure positive tournant sa concavité vers le bas, née d'un point de plissement double homogène.

Il faut remarquer encore que, dans les figures F_1 — F_5 , on a supposé $b_1 + b_2 > 2, b_2$, supposition qui, interprétée physiquement, signifie (voir § 22, note (1)) qu'à chaque température une pression suffisamment forte détermine le mélange en toutes proportions. Si cette hypothèse n'était pas justifiée, et qu'on eût au contraire $b_1 + b_2 < 2, b_2$, il faudrait encore tracer partout une courbe connodale partant des deux sommets d'angles $x = 0$, $v = b$ et $x = 1$, $v = b$ (voir fig. 40) et possédant un point de plissement (γ). A une certaine température, ce point de plissement (γ) se confondrait avec (α) en un point de plissement double, de l'espèce décrite au § 10. L'influence que cela exercerait sur la marche des courbes connodales est évidente,

¹) Ici et dans les figures suivantes, les parties non réalisables des courbes connodales sont distinguées par de petits traits transversaux.

43. Des recherches de M. Alexejew ¹⁾ il ressort que d'autres mélanges s'écartent, dans leur manière de se comporter, du type éther-eau. Pour plusieurs mélanges, en effet, le plan tritangent disparaît par le fusionnement des deux systèmes *liquides*. Il est probable que dans les mélanges étudiés par M. Alexejew on a encore affaire à deux types différents; mais, en l'absence de toute indication concernant l'influence de la pression, il est impossible de définir ces types avec quelque certitude. Nos recherches ont établi que *mathématiquement* (c'est-à-dire, en admettant toutes les valeurs de a_1 , a_2 , ${}_1a_2$, b_1 , b_2 , ${}_1b_2$) un très grand nombre de types sont possibles. Si l'expérience vient démontrer que quelques-uns de ces types sont physiquement irréalisables, cela devra tenir à l'existence d'importantes relations physiques entre les grandeurs a_1 , a_2 , ${}_1a_2$, b_1 , b_2 , ${}_1b_2$ ²⁾.

1) *Ueber Lösungen*. *Wied. Ann.*, Bd. 28 (1886), § 305; comp. aussi: Bakhuis Roozeboom, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*. T. 8. (1889), p. 257. Voir pour d'autres substances encore *Dewar. Proc. Roy. Soc.*, T. 30, p. 538—546. *On the critical point of mixed vapours*.

2) Voici quelques formules simples, qui pourraient servir peut-être à la détermination expérimentale de ${}_1a_2$ et de ${}_1b_2$. La première de ces formules:

$$\frac{P-p}{p} = \left\{ -\frac{b_1 + b_2 - 2{}_1b_2}{v} + \frac{a_1 + a_2 - 2{}_1a_2}{p v^2} \right\} x (1-x)$$

se rapporte à la méthode expérimentale pratiquée par M. Braun (*Wied. Ann.*, (1888) T. 34, p. 943), qui mesure la diminution ou l'augmentation $P-p$ de la pression quand deux gaz, occupant, sous la pression p , avant leur mélange les volumes xv et $(1-x)v$, se mélangent sans changement du volume total v . La valeur de $P-p$ étant connue pour deux températures différentes on peut calculer à l'aide de cette formule $a_1 + a_2 - 2{}_1a_2$ et $b_1 + b_2 - 2{}_1b_2$. Des expériences de M. Braun il résulte que pour les gaz CO_2 et SO_2 , comme pour H_2 et SO_2 , N_2 et SO_2 il y a augmentation de pression après le mélange. Pour ces gaz on aura donc probablement $a_1 + a_2 > 2{}_1a_2$.

Dans les formules

$$\left(\frac{dT_x}{dx} \right)_{x=0} = 2 T_x \left(\frac{{}_1a_2}{a_1} - \frac{{}_1b_2}{b_1} \right)$$

III^e SECTION — PARTIE DÉMONSTRATIVE.

L'équation.

44. L'équation de la surface ψ s'écrit, suivant le § 4 du Mémoire, déjà itérativement cité, de M. van der Waals, de la manière suivante :

$$(1) \quad \psi = -M R T \log. (v - b_x) - \frac{a_x}{\eta} + M R T \log. x^x (1-x),^{1-x}$$

où

$$(2) \quad a_x = a_1 (1-x)^2 + a_2 x^2 + 2 {}_1a_2 x (1-x),$$

$$(3) \quad b_x = b_1 (1-x)^2 + b_2 x^2 + 2 {}_1b_2 x (1-x).$$

Dans la cas de symétrie, le seul que nous soumettions en ce moment à une étude expresse (comp. § 2), on a $a_1 = a_2$, $b_1 = b_2$. Cette dernière condition implique que ${}_1b_2$ est, au moins approximativement, égal à b_1 et à b_2 . Provisoirement, nous poserons ${}_1b_2 = \gamma. b_1$, pour prendre plus tard $\gamma = 1$. Soit en outre :

$$(4) \quad {}_1a_2 = x a_1,$$

et à la coordonnée x substituons, par un déplacement d'origine,

$$\left(\frac{dp_x}{dx} \right)_{x=0} = 2 p_x \left(\frac{{}_1a_2}{a_1} - \frac{2 {}_1b_2}{b_1} + 1 \right)$$

qui se déduisent rigoureusement de l'équation de la surface ψ de *van der Waals*. T_x et p_x désignent la température et la pression critique d'un mélange. Elles sont donc applicables au cas où l'on connaît expérimentalement l'influence qu'exerce l'addition d'une petite quantité x de quelque substance sur la pression et la température critique d'une autre substance à laquelle appartiennent a_1 et b_1 . Quoiqu'on ait fait des expériences dans cette direction (nous citons *Beibl. Wied. Ann.* T. 6, p. 282, T. 7, p. 676 et surtout *Ans dell. on the critical point of mixed gases. Proc. Roy. Soc.* (1882) T. 34, p. 413-419) nous ne croyons pas qu'ils permettent la détermination suffisamment exacte de $\frac{{}_1a}{a}$ et $\frac{{}_1b_x}{b_1}$.

Rappelons que dans ces formules $x : 1 - x$ se rapporte à la proportion moléculaire. La proportion des poids des substances mélangées est : $M_2 x : M_1 (1-x)$ où M_2 et M_1 représentent les poids moléculaires des substances.

la coordonnée, plus appropriée au cas symétrique,

$$(5) \quad x' = x - \frac{1}{2}.$$

L'équation (1) devient alors :

$$(6) \quad \psi = -MRT \log(v - b_{x'}) - \frac{a_{x'}}{v} + MRT \log\left(\frac{1}{2} + x'\right)^{\frac{1}{2} + x'} \left(\frac{1}{2} - x'\right)^{\frac{1}{2} - x'}$$

$$(7) \quad a_{x'} = a_1 \left\{ \frac{1}{2} (1 + x) + 2 (1 - x) x'^2 \right\}$$

$$(8) \quad b_{x'} = b_1 \left\{ \frac{1}{2} (1 + \gamma) + 2 (1 - \gamma) x'^2 \right\}.$$

La courbe connodale à connodes symétriques.

Sa terminaison du côté des petits volumes.

45. Lorsque la surface ψ présente un pli longitudinal, il y a des plans bitangents perpendiculaires au plan de symétrie.

Leurs points de contact, pour lesquels $\frac{\delta \psi}{\delta x'} = 0$, forment une courbe connodale à connodes symétriques courbe, dont l'équation sera par conséquent :

$$(9) \quad \frac{4 b_1 MRT (1 - \gamma) x'}{v - b_{x'}} - \frac{4 a_1 (1 - x) x'}{v} + MRT \log \frac{1 + 2 x'}{1 - 2 x'} = 0.$$

A-t-on ${}_1 a_2 > a_1$, donc $x > 1$, et en outre ${}_1 b_2 < b$, donc $\gamma < 1$, alors la surface ne possède *pas* de pli longitudinal; car il est facile de voir que pour $v > b_{x'}$ ($v < b_{x'}$ ne fournit pas de points réels de la surface) les trois termes de l'équation (9) ont tous le même signe.

Si, au contraire, on a bien $x > 1$, mais que γ soit un peu *plus grand* que l'unité, il y aura, à la vérité, pour chaque température une courbe connodale à connodes symétriques, mais celle-ci, quand γ diffère peu de l'unité, n'acquerra, même aux basses températures, qu'un faible développement. En effet, de l'équation (9) on peut alors déduire :

$$(10) \quad v = b_{x'} + \frac{4 b_1 (\gamma - 1)}{4 a_1 (x - 1) + \frac{1}{x'} \log \frac{1 + 2 x'}{1 - 2 x'}} \frac{1}{M R T}$$

où le numérateur de la fraction est petit, tandis que le dénominateur ne peut jamais prendre de petites valeurs. La valeur minima de $\frac{1}{x'} \ln \frac{1+2x'}{1-2x'}$ s'obtient, en effet, pour $x' = 0$ et est égale à 4; on a donc toujours $v < b_{x'} + b_1 (\gamma - 1) = b_{x'} + ({}_1b_2 - b_1)$, de sorte que la courbe connodale ne s'étend que sur une très minime partie de la surface réalisable. La manière dont elle s'y comporte est facile à déduire de l'équation (10). Pour $x' = \pm \frac{1}{2}$, on a $v = b_{x'}$; pour $x' = 0$, $v - b_{x'}$ est maximum.

Quand on a $\kappa < 1$ et γ un peu plus petit que l'unité, il n'existe *pas* de pli longitudinal aux hautes température, parce que dans l'éq. (9) le troisième terme surpasse alors le second pour toutes les valeurs $v > b_{x'}$, tandis que le premier terme s'accorde en signe avec le troisième. Aux basses températures, par contre, il y a un pareil pli, qui toutefois, comme dans la fig. 39, s'arrête toujours à quelque distance de la paroi postérieure $v = b_{x'}$; en effet, pour v presque égal à $b_{x'}$, le premier terme surpasse le second.

A-t-on $\kappa < 1$, mais γ un peu *plus grand* que l'unité, alors il existe constamment un pli longitudinal, qui toutefois ne peut acquérir aux hautes températures qu'une faible extension, comme on le déduit encore facilement de l'équation (10). Aux basses températures, le dénominateur de la fraction de l'éq. (10) devient petit, lors qu'une certaine relation est réalisée entre x' et v . Le pli longitudinal peut alors prendre un grand développement. Il doit toutefois, du côté des petits volumes, se terminer de la manière indiquée dans la fig. 40, car pour $x' = \pm \frac{1}{2}$ il suit de l'éq. (10), à toute température, $v = b_{x'}$. Que la courbe spinodale passe, elle aussi, par le point $x' = \pm \frac{1}{2}$, $v = b_{\pm \frac{1}{2}}$, c'est ce qui ressort facilement du § 10 du Mémoire de M. van der Waals. Pour $\kappa = 1$ et v un peu plus grand que $b_{x'}$, l'expression donnée dans le

paragraphe cité, devient $+\infty$, pour $v = b_{x'}$, au contraire, $-\infty$, à cause de $\frac{d^2 b}{dx^2} = 4 b_1 (1-\gamma)$.

L'hypothèse $\gamma = 1$ introduite pour les recherches ultérieures.

46. De l'équation (8) il résulte immédiatement que, lorsque γ est égal à l'unité, $b_{x'}$ devient une constante. Si γ n'est pas *tout juste* mais à *peu près* égal à l'unité, l'hypothèse de $b_{x'}$ égal à une constante rendra encore avec une exactitude suffisante la forme de la surface ψ , sauf dans la partie où v est à peu près égal à $b_{x'}$ et où, par conséquent, le terme $-MRT \log(v - b_{x'})$ de l'équation (6) est très sensible à de petits changements dans la valeur de $b_{x'}$. Dans la suite de notre étude, nous traiterons donc $b_{x'}$ comme une constante. Au paragraphe précédent on a déjà vu quelle modification les courbes connodale et spinodale doivent subir au voisinage de $v = b_{x'}$ quand l'hypothèse en question n'est pas entièrement exacte.

Les équations (6), (7), (8) prennent, pour $b_{x'} = b = \text{constante}$, la forme suivante:

$$(11) \quad \psi = -MRT \log(v - b) - \frac{a_{x'}}{v} + MRT \log\left(\frac{1}{2} + x'\right)^{\frac{1}{2} + x'} \left(\frac{1}{2} - x'\right)^{\frac{1}{2} - x'}$$

$$(12) \quad a_{x'} = a_1 \left\{ \frac{1}{2} (1 + x) + 2 (1 - x) x'^2 \right\}$$

$$(13) \quad x = \frac{1 a_2}{a_1}.$$

Etude ultérieure de la courbe connodale à connodes symétriques.

47. Pour $\gamma = 1$, l'équation (9) de la connodale à connodes symétriques devient:

$$(14) \quad v = \frac{4 a_1 (1 - x) x'}{MRT \log \frac{1 + 2 x'}{1 - 2 x'}}$$

En considérant qu'on a :

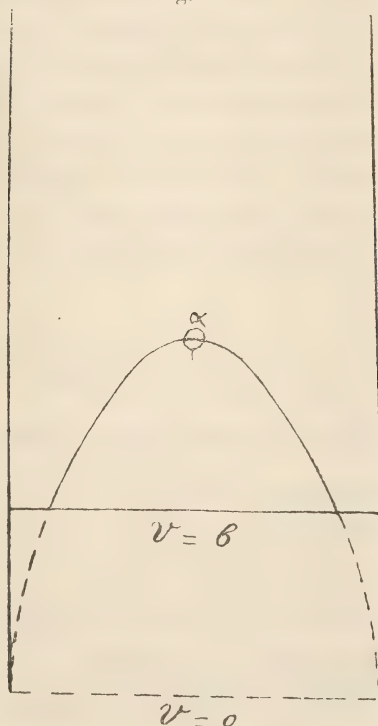
$$(15) \quad \log \frac{1+2x'}{1-2x'} = 2 \left[2x' + \frac{1}{3}(2x')^3 + \frac{1}{5}(2x')^5 + \dots \right],$$

série convergente pour toutes les valeurs x' comprises entre $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, il est facile de voir que, lorsque x' croît de 0 à $\frac{1}{2}$, v décroît régulièrement de

$$(16) \quad \frac{a_1(1-x)}{MRT} = v_\alpha$$

jusqu'à $v=0$. La projection de la courbe connodale à con-

Fig. 41.



nodes symétriques prend donc la forme indiqué dans la fig. 41. Lors de l'abaissement de la température, le sommet (α) se déplace vers le haut de la figure, lors de l'élévation, vers le bas. Comme à $v < b$ il ne correspond pas de points réels de la surface, le pli longitudinal n'apparaîtra sur la surface réelle qu'alors qu'on a :

$$(17) \quad \frac{(1-x)a_1}{MRT} > b,$$

c'est-à-dire :

$$(18) \quad T < \frac{(1-x)a_1}{MRb} \equiv T_1'$$

48. Le point (α) est, bien entendu, un point de plissement. Pour déterminer à

laquelle des deux espèces il appartient, on peut appliquer le critérium déduit au § 2 de mon Mémoire „*Sur les points de*

plissement". On trouve ainsi ¹⁾ que le point (α) est un point de plissement de la première espèce pour

$$(19) \quad T > \frac{(1-x) a_1}{M b R} \left(1 - \sqrt{\frac{2(1-x)}{5-x}} \right) \equiv T_2',$$

mais que, pour des températures inférieures, il passe au contraire à la seconde espèce. Or, T_1' étant toujours plus grand que T_2' , le point (α) sera, lors de sa première apparition sur la surface, un point de plissement de la première espèce, pour devenir plus tard, c'est-à-dire quand la température baissera, un point de plissement de la seconde espèce. Comment les choses se passent alors au juste, c'est ce qui a été décrit au § 27 et représenté dans la fig. A_2 . Pour démontrer qu'à des températures inférieures à T_2' il existe effectivement un plan tritangent (a_1) (a_2) (a_3), nous allons déterminer les équations des deux courbes (p) (α') (q) et (α') (r), qui sur le profil fig. A'_1 et fig. A'_2 , indiquent le contour apparent de la surface.

La première de ces courbes n'est autre chose que la projection de la section médiane. Son équation s'obtient donc en

$$1) \text{ On a: } c_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 \psi}{\delta v^2} \right)_\alpha = \frac{MRT}{2(v_\alpha - b)^2} - \frac{a_1(1+x)}{2v_\alpha^2}; \quad d_3 = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 \psi}{\delta v \delta x'^2} \right) = \frac{2a_1(1-x)}{v_\alpha^2}; \quad e_3 = \frac{1}{24} \left(\frac{\delta^4 \psi}{\delta x'^4} \right)_\alpha = \frac{4}{3} MRT. \text{ La condition pour que le point}$$

$$\text{de plissement soit de la première espèce devient donc: } 4c_1 e_3 - d_3^2 = \frac{8}{3} \frac{M^2 R^2 T^2}{(v_\alpha - b)^2} - \frac{8}{3} \frac{a_1(1+x)MRT}{v_\alpha^2} - \frac{4a_1^2(1-x)^2}{v_\alpha^4} > 0. \text{ Mais on a aussi}$$

$$(\text{voir (16)}) \quad v_\alpha = \frac{a_1(1-x)}{MRT} \text{ ou: } MRT = \frac{a_1(1-x)}{v_\alpha}. \text{ Si l'on fait usage de cette}$$

relation pour éliminer MRT , la condition se transforme en:

$$2(1-x)v_\alpha^2 > (5-x)(v_\alpha - b)^2 \text{ ou } \frac{b}{v_\alpha} > 1 - \sqrt{\frac{2(1-x)}{5-x}} \text{ d'où résulte fina-}$$

$$\text{lement: } T > \frac{a_1(1-x)}{M b R} \left(1 - \sqrt{\frac{2(1-x)}{5-x}} \right) = T_2'.$$

substituant $x' = 0$ dans celle de la surface ψ . Cette équation devient alors :

$$(20) \quad \psi = -MRT \log 2(v - b) - \frac{(1 + \kappa) a_1}{2v}.$$

La seconde courbe est la projection de la courbe connodale à connodes symétriques; on la trouve donc en éliminant x' de l'équation (11) de la surface et de l'équation (14) obtenue en posant $\left(\frac{\delta\psi}{\delta x'}\right)_{v \text{ constant}} = 0$.

Or, il est facile de reconnaître d'abord, et aussi de vérifier analytiquement, que les deux courbes se rejoignent au point (α') , projection du point de plissement (α) . Que, de plus, elles y sont tangentes l'une à l'autre, c'est ce dont on s'assure de la manière suivante: Pour la seconde courbe, on a :

$$\frac{d\psi}{dv} = \frac{\delta\psi}{\delta v} + \frac{\delta\psi}{\delta x'} \cdot \frac{dx'}{dv}; \text{ mais, puisque tout le long de la courbe}$$

on a $\frac{\delta\psi}{\delta x'} = 0$, cette équation peut être écrite :

$$(21) \quad \frac{d\psi}{dv} = \frac{\delta\psi}{\delta v}.$$

Le point (α') est le point de la courbe que l'on trouve en posant $x' = 0$ dans (11) et dans (14). Pour ce point on a donc :

$$\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_{\alpha'} = \left(\frac{\delta\psi}{\delta v}\right)_{x'=0; v=v_{\alpha}}, \text{ ce qui s'accorde manifestement}$$

avec la dérivée $\frac{d\psi}{dv}$ dans l'autre courbe, représentée par l'équation (20); les deux courbes se touchent donc au point (α') .

49. Nous rechercherons, ensuite, de quel côté la courbe (α') tourne sa concavité au point (α') . Cela dépendra du signe de $\frac{d^2\psi}{dv^2}$; mais, l'équation (21) s'appliquant au cours entier de la courbe, on a pour tous les points de celle-ci :

$$(22) \quad \frac{d^2 \psi}{dv^2} = \frac{\delta^2 \psi}{\delta v^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta v \delta x'} \frac{dx'}{dv},$$

où $\frac{dx'}{dv}$ doit être calculé au moyen de (14). Pour le point (α') on a :

$$(23) \quad \left(\frac{\delta^2 \psi}{\delta v^2} \right)_{\alpha'} = \left(\frac{\delta^2 \psi}{\delta v^2} \right)_{x'=0; v=v_\alpha} = \frac{MRT}{(v_\alpha - b)^2} - \frac{(1+\kappa)a_1}{v_\alpha^3}.$$

Le second terme du second membre de l'équation (22) prend pour $x' = 0$, $v = v_\alpha$ la forme $0 \times \infty$. Mais on a tout le long de la courbe :

$$(24) \quad \frac{\delta^2 \psi}{\delta v \delta x'} \cdot \frac{dx'}{dv} = \frac{4 a_1 (1 - \kappa)}{v^2} \cdot x' \cdot \frac{dx'}{dv}.$$

Il ne s'agit donc que de connaître la valeur limite de $x' \frac{dx'}{dv}$. Or, à l'aide de (15), l'équation (14) peut être écrite :

$$(25) \quad MRTv \left(1 + \frac{4}{3} x'^2 + \dots \right) = a_1 (1 - \kappa);$$

d'où l'on déduit en différentiant :

$$(26) \quad 1 + \frac{4}{3} x'^2 + \dots + \frac{8}{3} x' v \frac{dx'}{dv} (1 + \dots) = 0,$$

d'où il suit :

$$(27) \quad \lim : x' \frac{dx'}{dv} = - \frac{3}{8 v_\alpha}.$$

Substituant cette valeur dans (24), puis dans (22), on obtient

$$(28) \quad \left(\frac{d^2 \psi}{dv^2} \right)_{\alpha'} = \frac{MRT}{(v_\alpha - b)^2} - \frac{(1+\kappa)a_1}{v_\alpha^3} - \frac{3(1-\kappa)a_1}{2 v_\alpha^3},$$

ou, en faisant usage de l'équation (16) pour éliminer MRT :

$$(29) \quad \left(\frac{d^2 \psi}{dv^2} \right)_{\alpha'} = \frac{a_1 (1 - \kappa)}{v_\alpha (v_\alpha - b)^2} - \frac{(5 - \kappa)a_1}{2 v_\alpha^3}.$$

La courbe (α') (r) tournera donc sa concavité en dessus tant qu'on aura :

$$(30) \quad \frac{1-\kappa}{(v_\alpha - b)^2} > \frac{5-\kappa}{2v_\alpha^2},$$

c'est-à-dire, tant que :

$$(31) \quad v_\alpha - b < \sqrt{\frac{2(1-\kappa)}{5-\kappa}} v_\alpha,$$

et par conséquent :

$$(32) \quad \frac{b}{v_\alpha} > 1 - \sqrt{\frac{2(1-\kappa)}{5-\kappa}},$$

ou enfin, conformément à (19) :

$$(33) \quad T > \frac{(1-\kappa)\alpha_1}{MbR} \left(1 - \sqrt{\frac{2(1-\kappa)}{5-\kappa}} \right) \equiv T_2'$$

Puisqu'en outre, dans l'équation (22), le second terme du second membre est négatif pour le point (α') en vertu des équations (24) et (27), et que la concavité de la courbe $(p)(\alpha')(q)$ dépend du signe de $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)_{(\alpha')}$, il est clair que tant que la courbe $(r)(\alpha')$ tourne sa concavité en dessus, il doit en être de même pour la courbe $(p)(\alpha')(q)$. Il suit de là que pour les températures *au-dessus* de T_2' le profil est convenablement représenté par la fig. A_1' , tandis que pour des températures *au-dessous* de T_2' la courbe $(\alpha')(r)$ est, au voisinage du point (α') , comme le montre la figure A_2' , convexe en dessus, pour reprendre toutefois la convexité en dessous pour des volumes plus petits, où elle doit se rapprocher asymptotiquement de la ligne $v = b$. Il devient manifeste maintenant que dans la fig. A_2' on peut tracer une bitangente $(\alpha'_1), (\alpha'_2) = (\alpha'_3)$, qui correspond à un plan tritangent, dont la projection est indiquée dans la fig. A_2 par le triangle $(a_1), (a_2), (a_3)$. Ce plan tritangent est nécessairement accompagné de deux nouveaux points de plissement de la première espèce (α_1) et (α_2) dont l'existence sera d'ailleurs établie analytiquement au § 59. Si l'on regarde, en effet, (a_1) et (a_2) comme les connodes d'un plan bitangent, et qu'on continue de faire rouler ce plan, les connodes en

question se réuniront en un point de plissement (α_1), au moins tant que la température diffère encore peu de T_2' .

Par ce qui précède, se trouve justifié le tracé du système des plis longitudinaux dans nos figures $A_1, A_2, B_3, D_4, D_4''$.

Pour la légitimation ultérieure des états représentés dans les figures, nous allons maintenant passer à la considération de la courbe spinodale.

L'équation de la courbe spinodale.

50. Le critérium analytique de la courbure positive ou négative s'exprime, comme on le sait, par :

$$(34) \quad H \equiv \frac{\delta^2 \psi}{\delta v^2} \cdot \frac{\delta^2 \psi}{\delta x'^2} - \left(\frac{\delta^2 \psi}{\delta v \delta x'} \right)^2 \gtrless 0.$$

L'équation de la courbe spinodale est par conséquent :

$$(35) \quad H \equiv \frac{\delta^2 \psi}{\delta v^2} \cdot \frac{\delta^2 \psi}{\delta x'^2} - \left(\frac{\delta^2 \psi}{\delta v \delta x'} \right)^2 = 0.$$

Au moyen de l'équation (11) on trouve :

$$(36) \quad \frac{1}{4} v^4 (v-b)^2 (1-4x'^2) H = \left\{ MRT v - (1-x) a_1 \right\} \left\{ \varphi(v) + \right. \\ \left. + 4 a_1 (1-x) x'^2 \chi(v) \right\},$$

où

$$(37) \quad \varphi(v) = MRT v^3 - (1+x) a_1 (v-b)^2,$$

$$(38) \quad \chi(v) = MRT b v (2v-b) - (1+x) a_1 (v-b)^2.$$

Parfois, il est plus avantageux de mettre l'équation (36) sous la forme :

$$(39) \quad \frac{1}{4} v^4 (v-b)^2 (1-4x'^2) H = MRT v \zeta(v) + 4 a_1 (1-x) \chi(v) (x'^2 - \frac{1}{4})$$

où

$$(40) \quad \zeta(v) = MRT v^3 - 2 a_1 (v-b)^2.$$

Entre les fonctions introduites dans ces équations il existe les relations suivantes, dont l'utilité ressortira par la suite :

$$(41) \quad \chi(v) = \varphi(v) - MRT v (v-b)^2$$

$$(42) \quad \zeta(v) = \varphi(v) - (1-x) a_1 (v-b)^2$$

$$(43) \quad \zeta(v) = \chi(v) + \left\{ MRT v - a_1 (1-x) \right\} (v-b)^2.$$

L'équation de la courbe spinodale s'obtient en posant $H = 0$ dans (36) ou dans (39). On voit immédiatement que toute droite $v = \text{constante}$ ne peut couper la projection de la spinodale qu'en *deux* points, situés symétriquement par rapport à la médiane. Si donc on connaît, pour une valeur donnée de v , les signes de H sur la médiane et sur les marginales $x' = \pm \frac{1}{2}$, ces signes permettent de décider immédiatement si à cette valeur de v correspondent, ou non, des points de la courbe spinodale de la surface.

51. Commençons par les marginales. Pour celles-ci, en vertu de (39), le signe de H est le même que celui de $\zeta(v)$. Or, en vertu de (40), $\zeta(b)$ est *positif* et $\zeta(\infty)$ est également *positif*. Entre $v = b$ et $v = \infty$ il existe donc *deux* racines de $\zeta(v) = 0$, ou bien il n'en existe aucune. Pour les températures élevées, il est évident que $\zeta(v)$ est toujours positif; pour les températures très basses, au contraire, $\zeta(v)$ deviendra négatif, par exemple pour $v = 2b$. Aux hautes températures il n'y a donc pas de racines comprises entre b et ∞ ; aux basses températures il y en a. Le passage s'effectue par l'apparition de deux racines égales. Pour celles-ci, on a simultanément $\zeta(v) = 0$ et $\zeta'(v) = 0$, c'est-à-dire :

$$(44) \quad MRT v^3 = 2 a_1 (v-b)^2$$

$$(45) \quad 3 MRT v^2 = 4 a_1 (v-b).$$

De ces deux équations il résulte :

$$(46) \quad v = 3b; \quad T_1 = \frac{8 a_1}{27 M b R}.$$

Pour les températures *au-dessus* de T_1 , H est donc *positif* tout le long des marginales, depuis $v = b$ jusqu'à $v = \infty$; pour les températures *au-dessous* de T_1 , H devient négatif sur les marginales entre deux valeurs de v , $v = v_\gamma$ et $v = v_\beta$, racines de l'équation $\zeta(v) = 0$. De plus, $v = 3b$ est toujours une valeur qui sépare l'une de l'autre ces deux racines v_γ et v_β . On a, en effet :

$\zeta(b)$ *positif*; $\zeta(3b) = 27 MRT b^3 - 8 a_1 b^2$ et par conséquent

négalif lorsque $T < T_1$; $\zeta(\infty)$, *positif*. Il est facile de montrer, en outre, que lors de l'abaissement de la température v_γ et v_β s'écartent de plus en plus l'une de l'autre; toutes les deux, en effet, satisfont à l'équation (44), de laquelle on déduit, en différentiant par rapport à T , puis éliminant T :

$$(47) \frac{dv_\gamma}{dT} = \frac{MR v_\gamma^4}{2 a_1 (3b - v_\gamma)(v_\gamma - b)}, \quad \frac{dv_\beta}{dT} = \frac{MR v_\beta^4}{2 a_1 (3b - v_\beta)(v_\beta - b)}.$$

On voit que, pour $v_\beta > 3b > v_\gamma$, v_β devient, à mesure que la température s'abaisse, de plus en plus grande (parce que $\frac{dv_\gamma}{dT}$ est négatif), v_γ de plus en petite.

En résumant, nous arrivons donc à la conclusion suivante:

Pour $T > T_1$ (température critique des substances isolées), H est positif tout le long des marginales. Pour $T < T_1$, H est négatif sur les marginales entre deux points (β) et (γ), qui, à partir du point $v = 3b$, s'écartent de plus en plus l'un de l'autre quand la température s'abaisse, v_γ restant néanmoins toujours plus grand que b .

Sur les figures $A_4 - A_7$, B_3 , etc. on voit indiqués les point β et γ .

52. En ce qui concerne le signe de H sur la médiane, il est, en vertu de (36), le même que celui de

$$(48) \quad (MRTv - (1 - x)a_1) \cdot \varphi(v).$$

Pour de grandes valeurs de T , les facteurs de ce produit sont indubitablement tous les deux positif pour toutes les valeurs de v comprises entre b et ∞ . Chacun de ces facteurs étant ensuite considéré séparément, nous voyons que le premier reste positif sur toute la médiane (c'est-à-dire, depuis $v = b$ jusqu'à $v = \infty$) tant qu'on a:

$$(49) \quad T > \frac{(1-x)a_1}{MbR} \equiv T_1'.$$

Mais lorsque T descend au-dessous de cette température, il

se fait un changement de signe en un point (α) pour lequel

$$(50) \quad v_{\alpha} = \frac{(1-\kappa) a_1}{MRT}.$$

A gauche de ce point (α) (voir les figures A_1, \dots, A_7, B_3 , etc.) le facteur est *positif*, à droite *négatif*.

Il en est autrement du facteur $\varphi(v)$ (comp. l'équation (37)). Celui-ci se comporte à peu près de la même manière que la fonction $\zeta(v)$ de § 51. Pour de *hautes* valeurs de T , il est *positif* tout le long de la médiane; pour des valeurs plus basses, il est *négatif* entre deux points (δ) et (ϵ) , positif en dehors de ces points. Ces points (δ) et (ϵ) correspondent chacun à l'une des racines de l'équation $\varphi(v) = 0$. Ils apparaissent pour la première fois à la température

$$(51) \quad T_2 = \frac{4a_1(1+\kappa)}{27MbR}$$

et coïncident alors au point $v = 3b$, pour s'écarter de plus en plus à mesure que la température baisse. On les trouve indiqués dans les figures A_5, \dots, A_7, C_7 , etc. Il est à remarquer que, à raison de $T_2 < T_1$, ils ne commencent à se montrer qu'à une température inférieure à celle où se produisent les points (γ) et (β) ; en outre on a constamment $v_{\beta} < v_{\gamma}$ et $v_{\epsilon} < v_{\delta}$, c'est-à-dire les points (ϵ) et (δ) sont toujours situés *entre* les projections de (β) et (α) sur la médiane. Cela résulte immédiatement de l'équation (42), vu que v_{γ} et v_{ϵ} rendent $\varphi(v)$ nul et par conséquent $\zeta(v)$ négatif, tandis que $\zeta(\infty)$ et $\zeta(b)$ sont positifs.

Le signe de H sur la médiane étant, comme nous l'avons vu, dépendant de celui des *deux* facteurs de l'équation (48), il y a différents cas à distinguer, suivant la valeur de κ . Supposons, *en premier lieu*, $\kappa < \frac{1}{9}$.

53. Pour les valeurs de $\kappa < \frac{1}{9}$, la température T_1' de l'équation (49) est beaucoup plus haute que la température T_2 de (51) et, que la température T_1 de (46). Quand on descend

des hautes températures à de plus basses, le signe de H change donc d'abord sur la médiane, tandis que sur les marginales H possède encore partout le signe positif. Comme conséquence, il se forme une branche de la courbe spinodale présentant la configuration esquissée dans la fig. A_1 . Lors d'un abaissement ultérieur, (α) s'avance de plus en plus vers la gauche, jusqu'à ce que, à la température T_1 , un changement de signe se produit aussi sur les marginales, savoir, au point $v = 3b$. A cette température T_1 , on a (en vertu de (46) et (50)) : $v_\alpha = \frac{27(1-x)}{8} b$

et par conséquent (pour $x < \frac{1}{9}$) *plus grand* que $3b$. Il en résulte que la spinodale se comporte de la manière décrite au § 28 et représentée dans les figures A_3 et A_4 .

Lorsque la température n'est encore que de très peu au-dessous de T_1 , on a $v_\beta < v_\alpha$. Mais cela ne reste pas ainsi; en effet, d'après (40) et (50), on a :

$$(52) \quad \zeta(v_\alpha) = MRT v_\alpha^3 - 2a_1(v_\alpha - b)^2 = (1-x)a_1 v_\alpha^2 - 2a_1(v_\alpha - b)^2$$

expression *négative* pour de basses températures, accompagnées en vertu de (50) par de grandes valeurs de v_α . On a donc alors $v_\beta > v_\alpha$, comme dans la fig. A_5 .

Le passage à lieu pour $\zeta(v_\alpha) = 0$, par conséquent pour

$$v_\alpha = \frac{b}{1 - \sqrt{\frac{1}{2}(1-x)}}, \text{ c'est-à-dire à la température :}$$

$$(53) \quad T_1'' = \frac{a_1(1-x)}{bMR} (1 - \sqrt{\frac{1}{2}(1-x)}).$$

A cette température on a $v_\alpha = v_\beta$ (voir fig. A_4), et $\zeta(v)$ possède donc un facteur $v - v_\alpha = v - \frac{(1-x)a_1}{MRT_1''}$; mais, en vertu de (43), ce même facteur se trouve alors dans $\chi(v)$. En considérant maintenant l'équation de la courbe spinodale, telle qu'elle s'ob-

tient en posant $H = 0$ dans (39), on reconnaît que le facteur $(v - v_{\alpha})$ peut être isolé de cette équation, c'est-à-dire que la projection de la spinodale, en général du quatrième degré par rapport aux coordonnées v et x' , dégénère en une droite $v = v_{\alpha}$ et en une courbe du troisième degré. Cet état est représenté dans la fig. A_3 .

54. La température continuant à baisser, on voit, à partir de la température T_2 de (51), se produire un changement de signe dans le second facteur de l'expression (48). Ce facteur devient alors négatif entre les limites v_{δ} et v_{ϵ} (comp. § 52). A l'origine, v_{δ} et v_{ϵ} sont tous les deux plus petits que v_{α} , et ce *second* facteur devient donc négatif sur une partie de la médiane où le *premier* est également négatif, de sorte que dans la fig. A_5 le signe de H , entre (δ) et (ϵ) , est positif. Parce qu'on a alors aux marginales, pour les valeurs correspondantes de v , des valeurs négatives de H , il faut nécessairement qu'il existe une branche fermée (δ) (α_3) (ϵ) (α_4). Cette branche fermée naît, à la température T_2 du point isolé $v = 3b$, $x' = 0$, c'est-à-dire, d'après la théorie générale des plis, d'un point de plissement double homogène. A mesure que la température baisse, cette branche s'étendra en largeur, mais sans jamais pouvoir atteindre les marginales, où H reste négatif. Elle circonscrit une partie de surface à courbure positive, laquelle partie, toutefois, tourne son côté convexe vers le haut. Cette dernière particularité ressort facilement de l'allure générale de l'intersection de la surface par le plan $x' = 0$ à une température au dessous de la température critique T_2 du mélange symétrique. L'existence des deux points de plissement (α_3) et (α_4) sera encore démontrée expressément plus loin, au § 59. Ces points au reste, n'ont pas d'intérêt physique direct, vu que la branche correspondante de la courbe connodale représente des états irréalisables.

55. Dans la figure A_5 , on a $v_{\alpha} > v_{\delta}$; mais cela ne peut

persister lors d'un abaissement ultérieur de la température. On a en effet (voir les équations (37) et (50)):

$$(54) \quad \varphi(v_\alpha) = MRT v_\alpha^3 - (1+x) a_1 (v_\alpha - b)^2 = (1-x) a_1 v_\alpha^2 - (1+x) a_1 (v_\alpha - b)^2,$$

de sorte que cette fonction devient négative pour de basses températures et, c'est à dire, pour de grandes valeurs de v_α . Or, à toute température, $\varphi(\infty)$ est positif, d'où il suit qu'à de basses températures la quantité v_β , c'est-à-dire la plus grande racine de $\varphi(v) = 0$, doit tomber entre v_c et ∞ .

Le passage $v_\beta = v_\alpha$ a lieu quand on a $\varphi(v_\alpha) = 0$, c'est à dire quand $v_\alpha = \frac{b\sqrt{1+x}}{\sqrt{1+x} - \sqrt{1-x}}$, par conséquent à la température:

$$(55) \quad T_2'' = \frac{(1-x) a_1}{MbR} \left(1 - \sqrt{\frac{1-x}{1+x}} \right).$$

Ce qui arrive alors à la courbe spinodale on s'en rend aisément compte par l'inspection des fig. A_5 , A_6 et A_7 . A la température T_2'' , les deux facteurs de (48) deviennent, au point (u) , simultanément nuls, de sorte que H possède des deux côtés le même signe positif. Il y a là un point d'osculation, de l'espèce décrite au § 13.

Une fois établi, l'état représenté par la fig. A_7 , persiste jusqu'aux températures les plus basses sans changements importants dans l'allure de la courbe spinodale.

56. En *second* lieu, nous examinerons le cas de $x > \frac{1}{9}$ mais $< \frac{5}{13}$. Pour les valeurs de x plus grandes que $\frac{1}{9}$, la température T_1 (voir (46)), à laquelle apparaissent les points (β) et (γ) , est plus élevée que la température $\frac{(1-x) a_1}{3 MbR}$, où, en vertu de (50), on a $v_c = 3b$. A des températures un peu plus basses que T_1 , H est donc négatif sur les marginales entre (β) et (γ) , mais positif sur la ligne médiane, pour des volumes égaux.

La courbe spinodale doit alors avoir la forme esquissée dans la fig. B_3 ; mais, la température continuant à baisser, il doit venir un moment où v_γ devient égal à v_α . A ce moment il se produit, suivant l'argumentation du § 53, laquelle reste applicable ici, une dégénération en une droite et en une courbe du troisième degré. L'état de la fig. B_4 se présente. D'après la théorie générale, § 14, les points (μ_1) et (μ_2) ne peuvent être que des points de plissement doubles homogènes de l'espèce décrite au § 10. Effectivement, il est facile d'indiquer les points de plissement qui viennent se réunir dans les points (μ_1) et (μ_2) . Puisque la température T_1'' (voir (53)), à laquelle s'opère la dégénération, est toujours plus basse ¹⁾ que la température T_2' (33), où naissent les points de plissement (α_1) et (α_2) , ceux-ci existent avant la dégénération et viennent coïncider respectivement avec les points de plissement (α_3) et (α_4) à la température T_1'' .

La température baisse-t-elle encore plus, on arrive à l'état de la fig. B_5 . Celui-ci persiste jusqu'à ce que la température T_2 de (51) soit atteinte et que les points (δ) et (ϵ) apparaissent sur la médiane. A cette température, on a : $v_\alpha = \frac{27(1-x)b}{4(1+x)}$. Pour $x < \frac{5}{13}$, on a donc $v_\alpha > 3b$ et les points (ϵ) et (δ) , entre lesquels le second facteur de (48) est négatif, sont d'abord situés à droite du point (α) ; la courbe spinodale acquiert donc encore la forme esquissée dans la fig. A_5 et la conserve jusqu'à ce que (δ) ait rejoint le point (α) (fig. A_6), après quoi on a l'état de la fig. A_7 .

57. Si x possède *tout juste* la valeur $\frac{5}{13}$, le point (α) , à la température T_2 , se trouvera précisément au point $v = 3b$, lorsque les points (ϵ) et (δ) y font leur apparition. Or, si l'on écrit

$$\begin{aligned} 1) \text{ On a : } T_2' - T_1'' &= \frac{(1-x)a_1}{MbR} \left(\sqrt{\frac{1}{2}(1-x)} - \sqrt{\frac{2(1-x)}{5-x}} \right) = \\ &= \frac{(1-x)^{\frac{3}{2}}a_1}{MbR \sqrt{2}} \left(1 - \sqrt{\frac{4}{5-x}} \right). \end{aligned}$$

l'équation de la courbe spinodale en posant $H = 0$ dans l'équation (36), on voit immédiatement que, pour cette température T_2 , le terme $\{MRTv - (1-z)a_1\} \varphi(v)$ contient trois fois le facteur $v - 3b$ (puisque maintenant $v_\alpha = v_\delta = v_\varepsilon = 3b$). Par contre, $\chi(v)$ ne renferme pas ce facteur, mais devient, en vertu de (41), négatif pour $v = 3b$. De là, on déduit aisément que la courbe spinodale présente un point de rebroussement et possède la forme de la fig. O' . Un nouvel abaissement de température détermine alors l'état de la fig. A_7 , parce que dès le commencement (α) reste en arrière de (δ).

58. Lorsque, enfin, $x > \frac{5}{13}$, on a, au moment où apparaissent les points (δ) et (ε), $v_\alpha < 3b$. Tandis que, entre les points (ε) et (δ), le *second* facteur de (48) devient *négatif*, le *premier* y est *positif*. Il s'ensuit que, au-dessous de la température T_2 , la courbe spinodale doit commencer par présenter la forme de la fig. C_7 , qu'ont précédée, au-dessus de T_2 et à T_2 , les états C_6 et O'' .

A mesure pourtant que la température s'abaisse au-dessous de T_2 , les points (ε) et (α) se rapprochent de plus en plus l'un de l'autre. Lorsqu'ils coïncident, la branche (ε) (α_7) (α) (α_8) de la courbe spinodale se contracte en un point isolé, pour se reformer, toutefois, aussitôt après ¹⁾; cela indique, d'après le § 14 de la théorie générale, qu'à la température de coïncidence T_2'' (voir 55)) il existe un point d'osculation, de l'espèce décrite au § 12. Au-dessous de cette température, la nouvelle branche fermée de la spinodale circonscrit donc une partie de

¹⁾ Il est facile de s'assurer que la branche fermée ne disparaît pas, mais qu'elle se montre de nouveau dès que les points (ε) et (α) se séparent. Pour cela, il n'y a qu'à considérer le signe des deux facteurs de (48): le premier de ces facteurs est positif à gauche de (α), négatif à droite: le second est positif à droite de (ε), négatif à gauche (entre (δ) et (ε)). Il suit de là que H est toujours positif entre les points (α) et (ε), aussi bien avant que après le passage de l'un devant l'autre, tandis qu'aux marginales H est toujours négatif pour les volumes correspondants.

surface à courbure positive et dont le côté convexe est tourné vers le haut; il est clair qu'on a alors l'état esquissé dans la fig. A_7 , état qui se maintient aux températures inférieures.

Les points de plissement.

59. D'après ce qui a été dit au § 15 de mon Mémoire „Sur les points de plissement” (*Arch. néerl.*, T. XXIV, p. 57) les points de plissement de la surface ψ (équ. 11)) s'obtiennent en éliminant m des équations

$$(56) \quad m \frac{\delta^2 \psi}{\delta x'^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta x' \delta v} = 0$$

$$(57) \quad m \frac{\delta^2 \psi}{\delta x' \delta v} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta v^2} = 0$$

$$(58) \quad m^3 \frac{\delta^3 \psi}{\delta x'^3} + 3 m^2 \frac{\delta^3 \psi}{\delta x'^2 \delta v} + 3 m \frac{\delta^3 \psi}{\delta x' \delta v^2} + \frac{\delta^3 \psi}{\delta v^3} = 0,$$

puis résolvant par rapport à x' et à v . Avant d'exécuter ces opérations, nous ferons toutefois remarquer que les points de plissement sont nécessairement tous situés sur la courbe spinodale (dont, au reste, l'équation résulte immédiatement de (56) et (57), par élimination de m), et que par conséquent on peut leur appliquer les relations qui s'obtiennent en prenant H égal à zéro dans l'équation (36) ou (39). De ces relations on tire:

$$(59) \quad x'^2 = - \frac{\{ MRT v - (1-\kappa) a_1 \} \varphi(v)}{4 a_1 (1-\kappa) \chi(v)}$$

ainsi que:

$$(60) \quad 1 - 4 x'^2 = \frac{M R T v \zeta(v)}{a_1 (1-\kappa) \chi(v)}.$$

En faisant usage de ces expressions, et tenant compte en outre des relations (37), (38), (40)–(43), on trouve aisément:

$$(61) \quad \frac{\delta^2 \psi}{\delta x'^2} = - \frac{4 a_1 (1-\kappa)}{v} + \frac{4 MRT}{1 - 4 x'^2} = - \\ - \frac{4 a_1 (1-\kappa) \{ MRT v - a_1 (1-\kappa) \} (v-b)^2}{v \zeta(v)}$$

$$(62) \quad \frac{\delta^2 \psi}{\delta x' \delta v} = \frac{4 a_1 (1-\kappa) x'}{v^2}$$

$$(63) \quad \frac{\delta^2 \psi}{\delta v^2} = \frac{MRT}{(v-b)^2} - \frac{a_1 \{ (1+\kappa) + 4(1-\kappa)x'^2 \}}{v^3} = \frac{\varphi(v) \zeta(v)}{v^3 \chi(v) (v-b)^2}$$

$$(64) \quad \frac{\delta^2 \psi}{\delta x'^3} = \frac{32 MRT x'}{(1-4x'^2)^2} = \frac{32 a_1^2 (1-\kappa)^2 \chi(v)^2 x'}{MRT v^2 \zeta(v)^2}$$

$$(65) \quad \frac{\delta^3 \psi}{\delta x'^2 \delta v} = \frac{4 a_1 (1-\kappa)}{v^2}$$

$$(66) \quad \frac{\delta^3 \psi}{\delta x' \delta v^2} = - \frac{8 a_1 (1-\kappa) x'}{v^3}$$

$$(67) \quad \begin{aligned} \frac{\delta^3 \psi}{\delta v^3} &= - \frac{2 MRT}{(v-b)^3} + \frac{3 a_1 \{ (1+\kappa) + 4(1-\kappa)x'^2 \}}{v^4} = \\ &= \frac{MRT v^3 (v-3b) \chi(v) - 3(v-b) \varphi(v) \zeta(v)}{v^4 \chi(v) (v-b)^3} \end{aligned}$$

Des équations (61) et (62), combinées avec (56), on déduit:

$$(68) \quad m = \frac{x' \zeta(v)}{\{ MRT v - a_1 (1-\kappa) \} v (v-b)^2},$$

de (62) et (63), combinées avec (57):

$$(69) \quad \frac{1}{m} = - \frac{4 a_1 (1-\kappa) x' v \chi(v) (v-b)^2}{\varphi(v) \zeta(v)}.$$

En substituant ces expressions dans l'équation (58), préalablement divisée par m , on trouve après application de (59):

$$(70) \quad \begin{aligned} \frac{4 a_1 (1-\kappa) x'}{v^3} &\left[- \frac{2 \chi(v) \varphi(v)}{MRT \{ MRT v - a_1 (1-\kappa) \} v (v-b)^4} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3 \zeta(v)}{\{ MRT v - a_1 (1-\kappa) \} (v-b)^2} - \right. \\ &\quad \left. - 6 - \frac{MRT v^3 (v-3b) \chi(v) - 3(v-b) \varphi(v) \zeta(v)}{(v-b) \varphi(v) \zeta(v)} \right] = 0. \end{aligned}$$

La solution $x' = 0$ fournit le point de plissement (α) de la courbe connodale à connodes symétriques (comp. les §§ 47 et 48). Les autres points de plissement sont donné par l'équation :

$$(71) \quad - \frac{2 \chi(v) \varphi(v)}{MRT \{ MRT v - a_1 (1-x) \} v(v-b)^4} + \\ + \frac{3 \zeta(v)}{\{ MRT v - a_1 (1-x) \} (v-b)^2} - 3 - \frac{MRT v^3 (v-3b) \chi(v)}{(v-b) \varphi(v) \zeta(v)} = 0.$$

En réunissant ici les deux termes du milieu, on peut, eu égard à (43), diviser par $\chi(v)^1$, ce qui, après qu'on a chassé les fractions, conduit à l'équation :

$$(72) \quad -2\varphi(v)^2 \zeta(v) + 3 MRT v(v-b)^2 \varphi(v) \zeta(v) - M^2 R^2 T^2 \\ \{ MRT v - a_1 (1-x) \} v^4 (v-b)^3 (v-3b) = 0,$$

pour laquelle nous écrivons :

$$(73) \quad F \equiv \varphi(v) \zeta(v) \psi(v) - M^2 R^2 T^2 \{ MRT v - a_1 (1-x) \} \\ v^4 (v-b)^3 (v-3b) = 0$$

où est introduite la nouvelle fonction :

$$(74) \quad \psi(v) = -2\varphi(v) + 3 MRT v(v-b)^2 = -2\chi(v) + MRT v(v-b)^2 = \\ = -2MRT v^3 + \{ 3MRT v + 2(1+x)a_1 \} (v-b)^2 = \\ = MRT v (v^2 - 6vb + 3b^2) + 2(1+x)a_1 (v-b)^2.$$

En apparence, l'équation (73) est du neuvième degré; mais on reconnaît que le coefficient de v^9 s'annule, de sorte que l'équation devient du huitième degré, ce qui indique la possibilité de l'apparition, en dehors du point de plissement (α) de la fig. 41, de *seize* points de plissement, dont la plupart, toutefois, restent imaginaires.

70. Si peu maniable que paraisse l'équation (73), elle nous permet de démontrer sans beaucoup de peine l'existence des points de plissement marqués dans les figures *A—E*.

Ne perdons pas de vue que $\zeta(v)$ et $\varphi(v)$ sont positifs pour toutes les valeurs de $v > b$, sauf, en ce qui concerne $\zeta(v)$, pour les valeurs comprises entre v_β et v_γ , et, en ce qui touche $\varphi(v)$, pour les valeurs entre v_δ et v_ϵ (comp. §§ 50 et 51).

¹⁾ Il n'y a pas à tenir compte de la solution $\chi(v) = 0$; cela ressort immédiatement, par exemple, de l'équation (60).

Remarquons, en outre, que $\psi(3b)$ est positif ou négatif suivant qu'on a $T \leq \frac{4(1-\kappa)a_1}{9bMR}^{(1)}$, et que $\psi(v_\alpha)^{(2)}$ est positif ou négatif suivant qu'on a $T \leq T_2$.

Tout cela pris en considération, on reconnaît que dans la fig. A_1 , où $T > T_2'$, $F(v_\alpha)^{(3)}$ et $F(b)$ deviennent tous les deux négatifs, tandis que dans la fig. A_2 , où la température s'est abaissée au-dessous de T_2' , $F(v_\alpha)$ et $F(b)$ diffèrent de signe, de sorte que les deux points de plissement (α_1) et (α_2) doivent y exister.

Dans la fig. A_3 , où la température est très rapprochée de T_1 , $\psi(3b)$ est positif, et par conséquent $F(3b)$ l'est également; les points de plissement (α_1) et (α_2) se trouvent donc à droite de la ligne $v = 3b$.

Pour la fig. A_5 , on a $F(v_\beta)^{(4)}$ négatif, $F(v_\alpha)$ négatif, $F(v_\delta)^{(5)}$ positif, $F(3b)$ positif, $F(\epsilon)$ négatif, $F(b)$ négatif, ce qui s'accorde avec l'existence des points de plissement indiqués dans cette figure ⁶).

1) Cette température limite est plus haute que la température critique des substances isolées; par conséquent, dès que les points (β) et (γ) existent dans les figures, $\psi(3b)$ est certainement positif.

2) Pour $v_\alpha = \frac{(1-\kappa)a_1}{MRT}$, $\psi(v_\alpha)$ se transforme en: $-(1-\kappa)a_1 v_\alpha^2 + (5-\kappa)a_1(v-b)^2$, et cette expression est positive ou négative suivant que $\frac{b}{v_\alpha} \leq 1 - \sqrt{\frac{2(1-\kappa)}{5-\kappa}}$, par conséquent suivant que T est $\leq T_2'$, température où apparaissent les points de plissement (α_1) et (α_2).

3) Pour $v = v_\alpha = \frac{(1-\kappa)a_1}{MRT}$, le second terme de $F(v)$ dans l'éq. (73) s'annule; dans le premier terme, $\varphi(v_\alpha)$ et $\zeta(v_\alpha)$ sont positifs, $\psi(v_\alpha)$ est négatif.

4) Ici, $\zeta(v)$, et par conséquent le premier terme de $F(v)$, ont pour valeur zéro.

5) Ici, on a $\varphi(v_\delta) = 0$.

6) Il pourrait sembler qu'un point de plissement dût se trouver entre v_α et v_δ ; mais ce point ne saurait être réel, puisque, dans l'intervalle en question, la spinodale devient imaginaire.

Dans la fig. A_6 , où $v_\alpha = v_\delta = v_\mu$, on a $F(v_\mu) = 0$ et de plus, en vertu de (59), $x' = 0$. Outre le point de plissement (α), il y a donc en (μ) encore deux autres points de plissement, arrivés à coïncidence. Ce sont les points de plissement dont le v , dans la fig. A_5 , est situé entre v_α et v_δ , mais dont le x' (voir la note ⁽⁶⁾ de la page précédente) est imaginaire. Au point (μ) (point d'osculation) sont donc confondus trois points de plissement. Que les deux points de plissement imaginaires restent aussi imaginaires dans la suite, c'est ce qui ressort de la fig. A_7 . Dans cette figure, en effet, on a: $F(v_\beta)$ négatif, $F(v_\delta)$ négatif, $F(v_\alpha)$ positif, $F(3b)$ positif, $F(v_\epsilon)$ négatif, $F(b)$ négatif, d'où il ressort qu'ici également il existe entre v_δ et v_α deux points de plissement à v réel et à x' imaginaire.

Dans la fig. B_3 , on a: $F(v_\beta)$ nég., $F(3b)$ nég., $F(v_\gamma)$ pos., $F(v_\alpha)$ pos., $F(b)$ nég., ce qui s'accorde avec les points de plissement indiqués.

Dans la fig. B_4 , $v_\mu = v_\alpha = v_\gamma$ est une racine double de $F(v)$, comme on s'en assure aisément par le calcul de $F'(v_\mu)$ ¹⁾; il en résulte que de chaque côté se trouve un point de plissement double, (μ_1) et (μ_2).

Dans la fig. B_5 , on a: $F(v_\beta)$ nég., $F(v_\alpha)$ nég., $F(3b)$ nég., $F(v_\gamma)$ nég., $F(b)$ nég.

1) Il est évident d'abord, à cause de $\zeta(v_\mu) = 0$ et $v_\mu = v_\alpha = \frac{(1-x)\alpha_1}{MRT}$, que dans la dérivée $F'(v_\mu)$ de $F(v_\mu)$ n'entreront que les termes: $\varphi(v_\mu)\zeta'(v_\mu)\psi(v_\mu) - M^3R^3T^3v_\mu^4(v_\mu - b)^3(v_\mu - 3b)$. En considérant ensuite que $MRTv_\mu = (1-x)\alpha_1$ et que de plus, en vertu de (52), $(1-x)v_\mu^2 = 2(v_\mu - b)^2$, on trouve sans peine: $\varphi(v_\mu) = (1-x)\alpha_1(v_\mu - b)^2 = MRTv_\mu(v_\mu - b)^2$:
 $\zeta'(v_\mu) = 3(1-x)\alpha_1v_\mu - 4\alpha_1(v_\mu - b) = \frac{2\alpha_1(v_\mu - b)}{v_\mu}(v_\mu - 3b)$; $\psi(v_\mu) = (1-x)\alpha_1(v_\mu - b)^2 = \frac{M^2R^2T^2}{2\alpha_1}v_\mu^4$, d'où il suit: $F'(v_\mu) = 0$.

Dans la fig. C_6 , on a: $F(v_\beta)$ nég., $F(3b)$ nég., $F(v_\alpha)$ nég., $F(b)$ nég. De ces valeurs on ne peut pas conclure qu'il existe des points de plissement entre $v = 3b$ et $v = v_\alpha$. Néanmoins, tel doit être le cas près de la température T_2 , comme on le reconnaît en procédant à un examen spécial pour cette température elle-même, ou pour une température un peu plus basse. A la température T_2 elle-même, la courbe spinodale possède un point double (voir fig. O''), correspondant, comme il résulte de la manière dont la spinodale se comporte quand la température s'abaisse ou s'élève, avec un point de plissement double, né de la coïncidence de deux points de plissement (α_5) et (α_6). A une température un peu plus basse que T_2 , on obtient la fig. C_7 , et dans cette figure on a: $F(v_\beta)$ nég., $F(v_\delta)$ nég., $F(v_\varepsilon)$ pos., $F(v_\alpha)$ nég., ce qui prouve l'existence des points de plissement (α_7) et (α_8). De ces quatre points de plissement (α_5), (α_6), (α_7), (α_8), aucun ne peut être identifié avec (α_3) et (α_4) de la fig. B_3 , car ceux-ci ont déjà disparu à la température T_1'' . Ce sont de *nouveaux* points de plissement, provenant de deux points de plissement doubles hétérogènes.

Des considérations analogues établissent l'existence des points de plissement marqués dans la fig. D_4 (1). Ici, on a: $F(3b)$ nég., $F(v_\gamma)$ pos., et entre les deux valeurs de v il se trouve donc, de chaque côté de la ligne médiane, un nombre impair de points de plissement. A la température T_1'' , les points (α_3) et (α_4) coïncident avec (α_1) et (α_2); à la température T_2 , les points (α_5) et (α_6) se réunissent à leur tour. Qu'il en reste encore deux, (α_7) et (α_8), cela se démontre aisément par l'inspection de la figure D_5 , car, dans cette figure, on a: $F(v_\varepsilon)$ pos., $F(v_\alpha)$ nég.

1) Dans le dessin de cette figure une faute s'est introduite. Il faut transporter les points (α_5) et (α_6) à droite de la ligne $v = 3b$.

La courbe connodale.

61. Tandis que, comme on vient de le voir, la configuration de la courbe spinodale et la manière dont se comportent les points de plissement peuvent être déduites directement, par voie analytique, de l'équation de la surface, il n'en est pas de même pour la courbe connodale (sauf en ce qui concerne la branche à connodes symétriques). Ici, une application large et pourtant prudente de la théorie développée dans la Section I^{ère} du présent Mémoire est nécessaire. A l'aide de cette théorie, toutefois, on réussit à suivre pas à pas le développement de la connodale et la production des plans tritangents. D'autre part, des modèles schématiques de la surface, construits par moi, ont également démontré la réalité des principaux accidents indiqués dans les figures. A mon avis, la description des transformations de la connodale, donnée dans la Section II, se justifie d'elle-même, pourvu qu'on l'envisage à la lumière de la théorie générale des plis.

Les limites de l'existence du plan quadritangent.

62. La production du plan quadritangent est assujettie à des limites, entre lesquelles doit se trouver $x = \frac{1}{a_1} \frac{a_2}{a_1}$. Il m'a paru intéressant de connaître ces limites. Plus elles sont rapprochées, plus il sera difficile de trouver des substances pour lesquelles le plan quadritangent puisse être décelé expérimentalement par l'existence de *quatre* mélanges dans une même enceinte. Il est possible, sans doute, que, pour des mélanges de substances, dont les températures et pressions critiques sont très dissemblables, les conditions limitatives laissent plus de jeu que dans le cas analysé par nous; toutefois, cela ne me paraît guère probable.

En ce qui concerne la limite inférieure, celle-ci est liée à la production de la fig. *O''*. Si dans cette figure on suppose le point (a_1) reporté un peu à gauche du point de plissement

double $v = 3b$, le plan quadritangent n'apparaîtra ni quand la température s'élève, ni quand elle s'abaisse. Si, au contraire, (a_1) est situé à droite de $v = 3b$, et qu'on trace les courbes connodales, qui ici partent nécessairement du point $v = 3b$, on verra naître une figure de laquelle, en cas d'abaissement de température, dérivera la fig. D_5 et ensuite un plan quadritangent.

A la valeur limite cherchée de z , le plan tangent en $v = 3b$, $x' = 0$, à la température T_2 , devra donc toucher la surface encore en deux autres points (a_2) et (a_3) .

Ce plan tangent a pour équation, si z représente la coordonnée correspondant à l'axe des ψ de la surface :

$$(75) \quad z - \psi = \left(\frac{\delta \psi}{\delta x'} \right) \cdot x' + \left(\frac{\delta \psi}{\delta v} \right) (v - 3b) \\ v=3b, x'=0 \quad v=3b, x'=0 \quad v=3b, x'=0,$$

ou bien, en ayant égard à (11) et à (51) :

$$(76) \quad z = -\frac{a_1(1+z)}{54b^2} (v+6b) - \frac{4(1+z)a_1}{27b} \log(4b).$$

Lorsque ce plan tangent touche la surface encore en d'autres points, il doit être possible de satisfaire simultanément aux trois conditions

$$(77) \quad \psi - z = 0; \quad \frac{\delta(\psi - z)}{\delta x'} = 0; \quad \frac{\delta(\psi - z)}{\delta v} = 0$$

à l'aide des coordonnées x' et v de ces points. De là résultent, en posant $\frac{v}{b} = \beta$, les relations :

$$(78) \quad -\frac{27}{8\beta} - \frac{27(1-z)x'^2}{2(1+z)\beta^3} + \log \frac{4}{\beta-1} + \frac{1}{8} (\beta+6) + \\ + \log \left(\frac{1}{2} + x' \right)^{\frac{1}{2}+x'} \left(\frac{1}{2} - x' \right)^{\frac{1}{2}-x'} = 0,$$

$$(79) \quad \beta = \frac{27(1-z)x'}{(1+z) \log \frac{1+2x'}{1-2x'}},$$

$$(80) \quad x'^2 = \frac{(1+z)(3-\beta)^3}{108(1-z)(\beta-1)},$$

qui permettent de calculer x' , β et z .

On trouve :

$$(81) \quad x' = 0,366... \quad x' = 0.534.. \quad \beta = \frac{v}{b} = 1,611..;$$

où x' et v font connaître la situation des points (a_2) et (a_3) , tandis que κ indique la valeur limite cherchée. A l'aide de ces données, le triangle $(a_1) (a_2) (a_3)$ a été tracé dans la figure O' avec ses vraies dimensions.

62. Quant à la limite supérieure de κ , elle est atteinte lorsque à la température T_2' , où apparaissent les points de plissement (a_2) est (a_3) , le plan tangent au point de plissement (α) est en même temps tangent en un autre point de la médiane à gauche de $v = 3b$; dans ce cas, en effet, la branche connodale à connodes symétriques atteint la connodale du pli transversal précisément au point où le pli longitudinal se divise en deux plis. En suite d'un changement de κ dans *l'un* des deux sens, la rencontre aura alors lieu de la manière indiquée dans la fig. D'_4 , où il existe encore un plan quadri-tangent; tandis que, en cas de changement dans *l'autre* sens, le pli longitudinal atteindra le pli transversal sans s'être bifurqué, et il y aura apparition immédiate du plan tritangent de la fig. E .

Pour en arriver au calcul, nous écrirons d'abord l'équation du plan tangent au point de plissement (α) sous la forme :

$$(82) \quad z - \psi = \left(\frac{\delta \psi}{\delta v} \right) (v - v_\alpha).$$

$$v - v_\alpha, x' = 0 \quad v = v_\alpha, x' = 0$$

En ayant égard à (11), (16) et (19), on trouve pour cette équation :

$$(83) \quad z = - \frac{a_1(1-\kappa)(1-\mu)}{b} \log \frac{2\mu b}{1-\mu} - \frac{a_1(1+\kappa)(1-\mu)}{2b} +$$

$$+ \frac{a_1(1-\mu)^2}{2b^2\mu} \left\{ (1+\kappa)\mu - 2(1-\kappa) \right\} \left(v - \frac{b}{1-\mu} \right),$$

où

$$(84) \quad \mu = \sqrt{\frac{2(1-\kappa)}{5-\kappa}}.$$

Pour l'équation de l'intersection de la surface (11) par le

plan médian $x' = 0$, on trouve au contraire (pour $T = T'_2$):

$$(85) \quad \psi = -\frac{a_1(1-z)(1-\mu)}{b} \log 2(v-b) - \frac{a_1(1-z)}{2v}.$$

A la limite cherchée de z , il faut que, pour une valeur $v > 3b$, on puisse satisfaire simultanément aux équations:

$$(86) \quad \psi - z = 0 \quad \frac{\delta(\psi - z)}{\delta v} = 0,$$

ce qui conduit, en posant de nouveau $\frac{v}{b} = \beta$, aux conditions:

$$(87) \quad \log \frac{(\beta-1)(1-\mu)}{\mu} + \frac{(1+z)}{2(1-z)(1-\mu)\beta} - \frac{1+z}{2(1-z)} - \\ - \left\{ \frac{1+z}{2(1-z)} - \frac{1}{\mu} \right\} (1-\mu)\beta - 1 = 0$$

et

$$(88) \quad \frac{1}{\beta-1} - \frac{1+z}{2(1-z)(1-\mu)\beta^2} - \left\{ \frac{1+z}{2(1-z)} - \frac{1}{\mu} \right\} (1-\mu) = 0.$$

Une première approximation s'obtient en supposant que β soit très grand; l'équation (87) exige alors:

$$(89) \quad \frac{1+z}{2(1-z)} - \frac{1}{\mu} = 0,$$

d'où il résulte une équation du second degré en z , de laquelle on tire $z = 0,676...$ Cette valeur de z , combinée avec une grande valeur de β , donne pour $\psi - z$ une valeur négative. La surface s'abaisse donc encore au-dessous du plan tangent, et la rencontre des deux courbes connodales est déjà un fait accompli quand se produisent les points de plissement (α_2) et (α_3). Cette valeur de z est par conséquent trop grande. Pour $z = 0,670$, toutefois, on trouve, par l'équation (88), environ $\beta = 49$, valeur qui rend $\psi - z$ positif. Il suit donc de là que la limite supérieure de z sera comprise entre 0,670 et 0,676. On peut donc conclure que le plan quadritangent fera son apparition tant que $\frac{1}{a_1} = z$ se trouve entre les limites 0,53 et 0,67.

SUR L'ALIMENT PHOTOGÈNE

ET

L'ALIMENT PLASTIQUE DES BACTÉRIES LUMINEUSES. ¹⁾

PAR

M. W. BEYERINCK.

1. Aperçu des espèces de Bactéries lumineuses connues jusqu'ici.

Le nombre des bactéries lumineuses venues à ma connaissance jusqu'à ce jour, s'élève, en tout, à cinq. De la troisième de ces espèces, j'ai appris à distinguer deux variétés très remarquables. Avant d'aborder l'objet du présent Mémoire, je crois devoir donner un court aperçu des espèces primaires, attendu que de nouvelles études ont apporté quelques modifications à ce que j'ai publié à ce sujet dans une occasion antérieure ²⁾.

Tout d'abord j'ai reconnu que les bactéries lumineuses ordinaires du poisson phosphorescent, bactéries qui ne liquéfient pas la gélatine, appartiennent à deux espèces nettement caractérisées ³⁾. A la plus lumineuse des deux, qui par suite est aussi le plus lumineux de tous les microbes lumineux connus jusqu'ici, j'appliquerai le nom de *Photobacterium Pflügeri*

¹⁾ Recherches faites au laboratoire bactériologique de la Fabrique Néerlandaise de Levûre et d'Alcool, à Delft.

²⁾ *Arch. néerl.*, T. XXIII, p. 401, 1889.

³⁾ M. C. B. Tilanus m'a communiqué que, depuis assez longtemps déjà, il était arrivé à un résultat analogue, lors d'une étude des bactéries lumineuses qu'il avait faite au laboratoire de M. le professeur Forster, à Amsterdam.

Ludwig ¹⁾). La seconde forme, à lumière un peu plus faible, conservera le nom de *Ph. phosphorescens*.

Le poisson de mer ²⁾ ne m'a encore fourni que deux fois le *Ph. Pflügeri*, tandis que j'en ai isolé maintes fois le *Ph. phosphorescens*; la première espèce est donc beaucoup plus rare que la seconde.

Je dois encore faire remarquer ici que, dans les premiers temps de la mise en culture, ces bactéries lumineuses possèdent des propriétés un peu autres que celles dont elles seront douées plus tard; le *Ph. phosphorescens*, surtout, présente initialement des différences en intensité lumineuse et en stabilité ou vitalité plus grande ou plus petite des colonies et des lignes d'inoculation, différences qui s'effacent à mesure que la culture se prolonge.

Cultivé sur une gélatine nutritive ordinaire, contenant de la peptone, le *Ph. phosphorescens* a, dans les cultures jeunes, la forme d'articles courts ou microcoques plus ou moins sphéroïdaux ou oblongs, qui fréquemment sont accolés en tétrades ou groupes sarcinoïdes, mais qui se séparent facilement et montrent alors dans l'eau de mer des mouvements propres. D'ordinaire on voit dans chaque bactérie une ou deux petites taches plus foncées, qui représentent peut-être des noyaux cellulaires.

Dans les mêmes conditions, le *Ph. Pflügeri* est plus allongé et présente moins de tendance au groupement sarcinoïde. Chez cette espèce aussi, on observe dans les bâtonnets les petites taches nucléaires caractéristiques, et on voit, à l'examen microscopique dans l'eau de mer, de très nombreux individus animés de mouvements modérément rapides.

¹⁾ F. Ludwig. *Micrococcus Pflügeri*, dans *Hedwigia*, n°. 3, 1884, et *Ueber die spectroscopische Untersuchung photogener Pilze*, dans *Zeitschr. f. Mikroskopie*, Bd. I, p. 190, 1884.

²⁾ Les carrelets et les filets, achetés au marché de Delft, deviennent presque sans exception plus ou moins lumineux, après avoir été conservés pendant 2 ou 3 jours dans la cave du laboratoire bactériologique de la Fabrique de Levûre.

Les espèces en question font toutes les deux fermenter la lévulose et la glucose, avec dégagement de quantités égales d'acide carbonique et d'hydrogène. Mais à l'égard de la maltose, elles offrent une grande différence. Tandis que le *Ph. phosphorescens* peut faire fermenter la maltose et l'assimiler comme aliment photogénique, de la même manière qu'il le fait avec la glucose et la lévulose, le *Ph. Pflügeri*, au contraire, ne produit aucune lumière avec la maltose et n'y détermine pas de fermentation. La maltose est donc bien assimilée par le *Ph. phosphorescens*, mais non par le *Ph. Pflügeri*.

Un second couple de formes consiste sous les bactéries lumineuses de la Baltique. Toutes les deux m'ont été communiquées, conjointement avec une variété intermédiaire, que je n'ai pas étudiée de plus près, par M. le Professeur Fischer, de Kiel. Une de ces formes a été décrite par M. Fischer ¹⁾ et a reçu de moi, plus tard, le nom de *Ph. Fischeri*. Pendant les 9 premiers mois de culture continue, elle a eu chez moi, de même que chez M. Fischer, la propriété de liquéfier fortement la gélatine; chez moi, cette aptitude a progressivement diminué, et en janvier 1890 elle était complètement perdue.

La seconde forme, que je désignerai sous le nom de *Ph. Fischeri f. baltica* (M. Fischer m'avait envoyé la préparation comme: „*Einheimischer Leuchtbacillus, dünne Auflagerung, sehr langsam verflüssigend*"), n'a exercé, dans l'espace de temps ci-dessus indiqué, absolument aucune action liquéfiant sur la gélatine de culture. Comme, sous la plupart des autres rapports, la ressemblance avec *Ph. Fischeri* est grande, j'ai pris ces deux organismes, dès le commencement de mes cultures, pour des modifications d'une seule et même espèce, opinion qui s'est élevée à la certitude par le fait qu'en janvier 1890, lorsque mes cultures originales du *Ph. Fischeri* avaient

¹⁾ *Centralblatt f. Bacteriologie*, Bd. 3, p. 105, 1888.

presque entièrement perdu le pouvoir de liquéfier la gélatine, le *Ph. Fischeri* f. *baltica* commença à présenter les premières traces de liquéfaction. En examinant toutefois ce phénomène de plus près, et par la méthode des semences en gélatine d'une seule colonie pure, je reconnus qu'il tenait à la séparation de la forme non liquéfiante en deux variétés, dont l'une est restée la forme ordinaire, tandis que l'autre liquéfie fortement et s'est démontré être parfaitement identique avec le *Ph. Fischeri* ¹⁾. Ce qui est remarquable, c'est que le pouvoir liquéfiant de cette variété augmente de jour en jour, de sorte que maintenant (4 mars 1890), d'une bactérie à faible force végétative, telle que l'avait été jusqu'alors chez moi le *Ph. Fischeri* f. *baltica*, il est issu une forme nouvelle douée de propriétés très actives et d'une grande force de végétation. Tandis que je n'ai jamais pu réussir à faire avec le *Ph. Fischeri* f. *baltica* des liquides lumineux, la chose est maintenant facile avec la modification liquéfiante, et, ce qui me paraît extrêmement intéressant, dans ces liquides la luminosité dépend de la peptone seule, la glycérine au contraire demeurant inactive, tandis que c'est la glycérine, combinée à la peptone, qui donne la luminosité aux cultures sur gélatine à la forme non liquéfiante. Combien doit être grand le changement survenu aux molécules vivantes de notre espèce, pour produire une pareille modification dans les phénomènes chimiques de la nutrition ! Ou, plus exactement peut-être, combien l'équilibre labile dans les relations moléculaires de la matière vivante d'un organisme variable confine-t-il de près à un état stable, qui, atteint subitement ou graduellement sous des influences jus-

1) Je dois noter ici qu'une forte proportion de peptone dans la gélatine de culture entrave la liquéfaction de celle-ci par les bactéries lumineuses, en sorte que, par exemple, le *Ph. Fischeri* liquéfie encore quand il croît sur une gélatine de poisson contenant $\frac{1}{2}$ pour cent de peptone, tandis que cela n'est plus le cas avec une teneur de 1 pour cent. Il en est de même pour le *Ph. luminosum* et le *Ph. indicum*, bien que ces deux derniers parviennent bientôt à vaincre la résistance offerte par les peptones.

qu'ici inconnues, peut apporter un changement total dans les rapports de cet organisme avec le milieu ambiant!

Il est à peine besoin de dire que, pour le but du présent travail, l'étude spéciale de ces phénomènes de mutabilité était superflue. Je sens même qu'ils nuisent quelque peu à la netteté de chacun des résultats déjà obtenus. Néanmoins, si, comme je le ferai dans la suite, nous fixons plus particulièrement notre attention sur les formes qui se sont montrées jusqu'ici suffisamment constantes, à savoir sur le *Ph. phosphorescens* et le *Ph. indicum*, et que nous laissons provisoirement les deux autres espèces, *Ph. Fischeri* et *Ph. luminosum*, en dehors du cercle de nos recherches, celles-ci conserveront indubitablement leur valeur.

Mais je dois encore me retarder un instant sur la comparaison entre le *Ph. Fischeri* original et la modification liquéfiant du *Ph. Fischeri* f. *baltica* obtenue dans mes cultures. Ces deux formes sont-elles bien réellement identiques? Déjà à l'origine, l'aspect extérieur des colonies et l'image microscopique semblaient venir à l'appui de cette supposition, mais plus tard, lorsque l'action protéolytique de la nouvelle variété surpassait celle du *Ph. Fischeri* vieux et même celle que cette dernière forme présentait dans les premiers temps après que je l'eus reçue, tout doute était exclu. Il s'était ainsi produit, chose assez remarquable, un rapprochement entre la nouvelle forme et le *Ph. luminosum*, rapprochement beaucoup plus grand que celui qui paraissait exister d'abord entre le *Ph. luminosum* et le *Ph. Fischeri*. Mais enfin la différence entre les *Ph. Fischeri* nouvel et vieux s'est effacée parfaitement. J'ai d'ailleurs encore découvert, entre ces deux formes, un autre rapprochement très caractéristique, qui ne doit pas être passé sous silence. Elle consiste en ce que le *Ph. Fischeri* original, aussi bien que la nouvelle forme liquéfiant du *Ph. Fischeri* f. *baltica*, sont tous les deux très sensibles à l'action du sucre de canne: une quantité extrêmement petite de ce sucre augmente fortement l'intensité lumineuse de cette espèce, tandis que $\frac{1}{2}$ pour cent

suffit déjà à éteindre la lumière et à entraver le développement. Dans cette action est impliquée l'assimilation directe du sucre de canne, car ces bactéries ne sécrètent pas d'enzyme inversif. La forme non liquéfiante, *Ph. Fischeri* f. *baltica* au contraire, éprouve très peu d'effet de la part du sucre de canne : il croît et brille encore parfaitement sur une gélatine nourricière contenant 3 à 5 pour cent de cette substance. D'après cette description la bactérie de M. Fischer nous place devant le fait incontestable, qu'une espèce peut se transformer après un certain temps de culture dans deux autres formes parfaitement distinctes, qui, trouvées dans l'état sauvage par un observateur habile, peuvent être prises pour deux espèces distinctes.

Les bactéries lumineuses de la Baltique sont proches alliées des deux espèces indigènes trouvées sur le poisson de mer, bien que, de l'un à l'autre groupe, la forme des bâtonnets diffère fortement. Ceux-là, en effet, sont très déliés et ressemblent beaucoup plus aux vibrions ordinaires que ceux du poisson; ils sont aussi beaucoup plus mobiles, et, malgré leur extrême petitesse, ils se prêtent mieux à l'observation du filament locomoteur. Je terminerai ce qui concerne nos deux espèces par la remarque que ni avec le *Ph. Fischeri* f. *baltica*, ni avec le *Ph. Fischeri* lui même, je n'ai pu constater des phénomènes de fermentation.

Les trois espèces dont il a été question jusqu'ici se laissent le mieux cultiver sur une décoction de poisson dans l'eau de mer, additionnée de 1 pour cent de glycérine et de $\frac{1}{4}$ pour cent d'asparagine, et coagulée par 10 pour cent de gélatine.

Le troisième couple des formes, qui me sont connues, est composé, comme le premier, de deux espèces voisines, le *Ph. indicum* de la mer des Indes occidentales, dont je suis aussi redevable, comme je l'ai mentionné dans mon mémoire précédent, à M. le Professeur Fischer, qui l'a décrit, si amplement, sous le nom de *Bacillus phosphorescens*, et le *Ph. luminosum* de la mer du Nord, lesquelles toutefois, comme je

m'en convainc de plus en plus, diffèrent beaucoup des trois espèce nommées en premier lieu. Elles liquéfient la gélatine rapidement et complètement, et ressemblent sous maints rapports aux spirilles ordinaires de la putréfaction et à des formes de *Proteus*. Nous verrons ci-dessous que cette analogie se fait remarquer non seulement dans les caractères extérieurs, mais aussi dans les propriétés intimes.

Le pouvoir lumineux du *Ph. indicum* est très grand et vient immédiatement après celui du *Ph. phosphorescens*. Pour rendre la lumière aussi forte que possible, on doit porter les cultures à la température de 30 à 35° ¹⁾. Il convient toutefois de laisser s'opérer l'accroissement et le développement à une température beaucoup plus basse, par exemple à celle de 15 à 20°. Autrement, un très grand nombre d'individus perdent tout ou partie de leur pouvoir lumineux, de sorte qu'on obtient des cultures en colonies présentant un mélange hétérogène des intensités lumineuses les plus diverses. La force végétative des colonies faiblement lumineuses est ordinairement plus grande que celle des colonies à lumière vive. A la suite d'une sélection répétée et prolongée, que la circonstance dont il vient d'être question m'a conduit à entreprendre, le pouvoir lumineux du *Ph. indicum* est devenu, me semble-t-il, un peu plus élevé qu'il ne l'était en juin 1888, lorsque je reçus cette espèce de M. Fischer; celui-ci avait réussi à l'isoler de l'eau de mer phosphorescente, au cours d'un voyage aux Indes occidentales, en janvier 1886 ²⁾.

Le *Ph. luminosum*, que dans l'été de 1888 j'ai extrait du sable de la mer du Nord ³⁾, est composé, dans les cultures ordinaires, de vibrions très déliés, nageant rapidement, ou de

¹⁾ L'optimum de température pour le pouvoir lumineux paraît s'abaisser à mesure que s'élève la tension osmotique de l'aliment.

²⁾ A une faible différence de luminosité près, cette espèce est donc restée constante pendant quatre années.

³⁾ Le *Photobacterium luminosum*, bactérie lumineuse de la mer du Nord, dans *Arch. néerl.*, T. XXIII, p. 401, 1889.

spirilles plus ou moins allongés, qui se courbent et se replient pendant la natation; tandis que le *Ph. indicum* consiste principalement en bâtonnets droits, beaucoup moins flexibles. Le pouvoir lumineux du *Ph. luminosum* est ordinairement beaucoup plus faible que celui du *Ph. indicum*; dans certaines circonstances, toutefois, il peut temporairement égaler celui de cette dernière espèce, mais pour retomber bientôt à sa valeur antérieure. L'exposition très prolongée (pendant un mois ou plus) de jeunes cultures à une basse température (celle, par exemple, d'une chambre froide, variant entre 3° et 12° C) amène notre bactérie à un état tel que, si on en trace des lignes sur un bon terrain nourricier, elles acquièrent vers 15° C leur plus haut degré de luminosité. Ce phénomène, toutefois, est alors de courte durée, tandis qu'à des températures inférieures, par exemple au-dessous de 10° C., la forte émission de lumière persiste plus longtemps.

A des températures voisines de 20°, le *Ph. luminosum*, cultivé dans la gélatine, perd presque tout à fait son pouvoir lumineux; mais les colonies s'accroissent alors très vigoureusement, se comportent comme de vraies formes de *Proteus* et dégagent de leur terrain nourricier des produits de putréfaction, à odeur fétide.

Comme toutes les bactéries lumineuses, le *Ph. luminosum* et le *Ph. indicum* sont extrêmement sensibles à la présence de petites quantités de sucre dans leur aliment. Il suffit de 1 pour cent de glucose, ou moins encore, pour éteindre complètement le pouvoir lumineux du *Ph. luminosum*; avec une dose de 3 à 5 pour cent, la bactérie ne fait plus fondre la gélatine et son accroissement subit même un arrêt total; des doses plus élevées peuvent devenir mortelles. Le *Ph. indicum* est, à la vérité, un peu moins sensible et peut, surtout en présence de l'asparagine, qui compense plus ou moins l'action nuisible de la glucose, donner encore de la lumière, malgré l'addition de 4 pour cent de ce sucre, mais si les colonies, qui dans ce cas ne liquéfient nullement la gélatine, sont examinées au mi-

croscopie, on trouve que les organismes n'ont plus l'aspect de bactéries, mais ressemblent à de petits protozoaires irréguliers. Dans de pareilles conditions, la lumière s'éteint très promptement.

Ces faits tiennent à la formation d'un acide dans la substance corporelle des bactéries, lesquelles ne peuvent arriver à leur développement complet et au plein épanouissement de leurs facultés que sur un terrain neutre ou faiblement alcalin. Une très faible proportion de glucose ou de lévulose dans l'aliment, par exemple $1/20$ ou $1/30$ pour cent, paraît toutefois susceptible, dans certaines circonstances, d'activer à un léger degré le développement et l'intensité lumineuse; mais, pour nous, le point essentiel est que, chez le *Ph. luminosum* et le *Ph. indicum*, les peptones seules suffisent à l'accomplissement de ces deux fonctions.

2. Méthodes de recherche.

Le principe sur lequel est fondée la méthode de recherche que j'ai suivie pour l'étude du *Ph. phosphorescens*, consiste à mêler un très grand nombre de ces bactéries avec une masse nutritive insuffisante, ne contenant que quelques éléments connus de l'aliment nécessaire, puis à déterminer par l'addition de quelles substances cet aliment peut être rendu complet, c'est à dire capable d'exciter l'accroissement et la fonction lumineuse. Ces essais peuvent se faire soit dans des liquides de culture, soit dans une gélatine de culture. Dans des liquides nourriciers, on peut très bien juger de l'action lumineuse, mais l'estimation exacte de la multiplication des bactéries y est difficile. Dans la gélatine de culture, au contraire, le développement de lumière et l'accroissement des colonies se laissent déterminer tous les deux avec beaucoup de netteté, par contraste, de la manière suivante ¹⁾.

¹⁾ On trouve la description de cette méthode, appliquée aux bactéries lumineuses, dans la dissertation de M. le Dr. H. P. Wijsman: *De diastase beschouwd als mengsel van maltase en dextrinase*, Amsterdam, 1889; appliquée aussi à d'autres microbes, dans mon Mémoire: *L'Auranographie, ou*

Dans une gélatine de culture appropriée à l'action photogénique, et où l'un des éléments nutritifs se trouve en excès, on incorpore un très grand nombre de bactéries de l'espèce à étudier. Étendue en couche mince, cette masse forme une plaque fortement lumineuse. Au bout de quelque temps, l'émission de lumière cesse, et avec elle l'accroissement: à partir de ce moment, il n'y a plus de disponible que l'élément nutritif ajouté en excès. Porte-t-on alors sur la couche de gélatine les substances à étudier, celles-ci se dissolvent localement dans la gélatine et, à partir du centre de dissolution, se diffusent dans toutes les directions, en un champ circulaire. Si la substance est un aliment photogénique, on voit apparaître bientôt, parfois au bout de quelques secondes, un champ lumineux, qui s'étend avec la vitesse de diffusion de la matière en question; l'extension cesse quand la totalité de cette matière a été fixée par les bactéries, qui dès lors continuent à produire de la lumière au moyen de la réserve accumulée dans leur corps. On reconnaît ainsi, à première vue, que les sucres assimilables sont plus fortement absorbés que l'aliment photogénique par excellence: la glycérine. L'étendue des champs de diffusion ne dépend toutefois pas uniquement de l'absorption plus ou moins facile par les bactéries, et de l'activité et du nombre des bactéries suspendus dans la gélatine, mais aussi, comme il a été dit, de la vitesse de diffusion de la substances.

Lorsque l'aliment est propre à entretenir la croissance et la division cellulaire, son action ne se borne pas à produire un phénomène lumineux, temporaire de sa nature: il donne lieu, en outre, à un „champ d'accroissement” durable, à un „auxanogramme” ¹⁾, caractérisé par les innombrables colonies bac-

la méthode de l'hydrodiffusion dans la gélatine, appliquée aux recherches microbiologiques, (*Arch. néerl.*, T. XXIII, p. 367, 1889, et *Versl. en Mededeel. d. Kon. Akad. v. Wet., Afd. Natuurk.* Deel VI, p. 123, 1889).

¹⁾ Voir le Mémoire ci-dessus cité: *L'Auxanographie*, etc.

tériennes qui, dans le champ de diffusion de la substance nutritive, se sont développées beaucoup plus fortement qu'en dehors, d'où résulte un contraste frappant. Quand l'aliment agit de cette façon, il peut être appelé „plastique”. Je ferai remarquer, dès à présent, que si un aliment photogénique doit toujours être plastique, la réciproque n'est pas vraie: un aliment plastique n'est pas toujours photogénique, d'où il suit que, chez les bactéries lumineuses, la production de lumière n'est en connexion nécessaire ni avec l'acte respiratoire, ni avec l'accroissement. Cela conduit déjà à présumer, — ce que d'autres faits rendent à peu près certain, — que, même dans des cultures fortement lumineuses, c'est seulement une partie de l'énergie dégagée, qui est *nécessairement et généralement* émise sous forme de lumière. Néanmoins, d'après l'observation de cas où l'accroissement des bactéries lumineuses est presque entièrement exclu, tandis que la production de lumière persiste, il me paraît probable que le rapport entre la respiration et la luminosité est assez intime pour que, *dans des circonstances déterminées*, la totalité de l'énergie contenue dans l'aliment photogénique puisse s'échapper à l'état de lumière.

La méthode de la gélatine, appliquée comme il a été dit, présente toutes sortes d'avantages, qu'il est inutile d'énumérer ici de nouveau. Je noterai seulement que par elle l'étude des sucres, qui dans les cultures liquides offre de grandes difficultés à raison des acides auxquels ils donnent naissance, est rendue facile, vu que l'acide peut se diffuser dans la gélatine.

Dans les expériences avec la gélatine, il ne faut jamais perdre de vue que la gélatine du commerce contient toujours un peu de „peptones”. A l'origine, j'ignorais cette circonstance, ce qui m'a conduit plus tard à répéter toutes mes expériences décisives dans des liquides nourriciers de composition déterminée. De cette manière, je suis arrivé à la conclusion que, sauf les peptones, il ne se trouve dans la gélatine du commerce aucune autre matière étrangère, azotée ou non, assimilable par les bactéries lumineuses.

Les bactéries qui liquéfient la gélatine, la convertissent partiellement, par leurs enzymes, en peptones ¹⁾, de sorte que notre méthode de la gélatine ne peut alors plus être employée de la même façon et il faut avoir recours à l'agar-agar et aux liquides.

Cette remarque s'applique tout spécialement aux *Ph. indicum* et *Ph. luminosum*. Pourtant, si à une dissolution de gélatine pure dans l'eau de mer, le *Ph. indicum* est ajouté en quantité suffisante pour que, après coagulation, on obtient une plaque de gélatine fortement lumineuse, il se forme pendant les premières heures si peu de trypsine qu'on n'observe pas trace de liquéfaction. Mais place-t-on à la surface de cette couche les matières qu'on veut étudier, celles-ci, au cas où il en résulte un accroissement un peu notable, donnent en même temps lieu à une forte liquéfaction, ce qui doit évidemment, à cause de la peptonisation, apporter aussi un changement aux conditions nutritives. Il est vrai que la gélatine est alors transformée en un aliment photogène n'ayant à basse température qu'une action faible, beaucoup plus faible par exemple que celle des matières photogènes des extraits de poisson; mais cette action n'en obscurcit pas moins les conclusions à tirer des expériences. Aussi, le *Ph. indicum* et le *Ph. luminosum* donnent-ils des résultats moins douteux quand ils sont cultivés dans des liquides, cas où l'on est un peu plus maître de la composition de l'aliment et où l'on peut aussi opérer plus facilement à des températures élevées. Naturellement on perd, en se servant de liquides, le grand avantage résultant des différences de concentration qui se produisent d'elles-mêmes, dans les champs de diffusion, sur les plaques de gélatine. Quant à l'inclusion dans l'agar, pour une raison dont je ne me rends pas bien compte, elle entrave fortement la croissance, de sorte qu'il n'y a pas grand'chose à tirer des expériences faites par ce procédé.

¹⁾ Dans ces expériences, comme dans toutes les suivantes, on suppose que l'aliment contienne les phosphates nécessaires, ainsi que les autres éléments des cendres.

Quoi qu'il en soit, des différents résultats obtenus par ces trois voies on peut conclure que les conditions nutritives des deux bactéries en question sont tout autres que celles du *Ph. phosphorescens* et du *Ph. Pflügeri*, espèces dont se rapprochent le plus, comme nous l'avons vu, les deux formes bien ou point liquéfiantes, *Ph. Fischeri* et *Ph. Fischeri f. baltica*.

Les susdites conditions nutritives générales seront considérées de plus près au § 4.

Le *Photobacterium phosphorescens* et le *Ph. Pflügeri* possèdent, comme il a déjà été dit plus haut (pag. 371), la propriété de faire fermenter la glucose et la lévulose avec dégagement de quantités à peu près égales d'acide carbonique et d'hydrogène. Il est facile de constater cette propriété sur des cultures par inoculation dans une gélatine nourricière, contenant lesdits sucres en proportion modérée, par exemple $\frac{1}{4}$ pour cent de glucose ou $1\frac{1}{2}$ pour cent de lévulose, ou moins encore. Ces expériences de fermentation deviennent plus élégantes, toutefois, quand on mélange la gélatine saccharifère avec une grande quantité de bactéries lumineuses, et qu'ensuite on la verse et la laisse coaguler dans un large tube. Bientôt, au bout de 24 heures par exemple, les gaz commencent à se produire, sous forme de grosses bulles, qui sont retenues par la gélatine. La fermentation du sucre ne s'opère qu'en présence de peptone et d'oxygène, ce dernier fixé, à l'état de réserve, au corps des bactéries ¹⁾. Dès que cet oxygène de réserve est consommé, la fermentation cesse complètement. Elle ne donne jamais lieu au dégagement de lumière, mais bien à un certain degré d'accroissement. Un grand excès d'oxygène libre arrête la fermentation. On peut s'en assurer en mêlant à la gélatine nourricière un peu de peroxyde d'hydrogène; les bactéries lumineuses en

¹⁾ Comp. mon Mémoire: *Les bactéries lumineuses dans leurs rapports avec l'oxygène* (Archiv. néerl., T. XXXIII, p. 416, 1889).

dégagent l'oxygène, et c'est seulement après la disparition de celui-ci que commence la formation des bulles d'acide carbonique et d'hydrogène. J'ignore quels sont, en dehors de l'acide carbonique et de l'hydrogène, les produits de la fermentation, et ce que devient le groupe C_3H_6 , qui reste après que ces deux gaz ont été soustraits à la glucose.

Je noterai encore ici que les bactéries lumineuses sont douées d'un grand pouvoir réducteur, qu'on peut mettre en évidence de la manière habituelle, en ajoutant aux cultures liquides ou sur gélatine du bleu d'indigo ou du nitre. Mais, en suspendant les bactéries en très grand nombre dans la gélatine ou l'agar qui contient les matières reductibles, l'observation se facilite beaucoup. Cette fonction est influencée à un haut degré par des circonstances accessoires, dont l'étude reste à faire.

3. Précautions particulières.

L'exécution des expériences auxanographiques exige une quantité abondante des microbes spécifiques. C'est pourquoi il est important de connaître des bonnes conditions de culture qui donnent une riche moisson d'individus actifs.

Ainsi, pour obtenir le *Photobacterium phosphorescens* en quantité suffisante et dans un état approprié aux expériences d'émission lumineuse et d'accroissement dans les plaques solides, je fais usage d'une décoction de poisson dans de l'eau de mer ¹⁾, à laquelle j'ajoute 1 pour cent de peptone et 2 pour cent de glycérine. Les lignes tracées sur une pareille gélatine brillent déjà d'une vive lumière au bout de 24 heures ; après 2 ou 3 jours, il s'est formé à 15° C une masse bactérienne jaune

¹⁾ L'emploi d'infusions de poisson, additionnées de 3 pour cent de sel marin, pour les cultures de bactéries lumineuses, a été recommandé par M. C. B. Tilanus, dans : *Tijdschrift voor Geneeskunde* Dl. 2, pag. 169, 1887.

grisâtre, de consistance très molle, facile à diviser dans la gélatine ou l'eau de mer, et tellement abondante qu'on peut directement l'appliquer aux expériences, sans avoir à attendre la multiplication préalable des bactéries dans la gélatine qui reçoit la semence en suspension.

Quand on n'a pas ajouté de glycérine à la gélatine de culture dont il vient d'être question et qui doit procurer la semence, l'accroissement y est très restreint; le nombre des bactéries formées est alors si faible, qu'elles ne sont pas suffisantes pour l'exécution des expériences projetées, mais le deviennent seulement après avoir été mélangées avec une gélatine nourricière dans laquelle elles puissent se multiplier et former des colonies. De là, sinon une source d'erreurs, au moins une cause de retard dans la marche de l'expérience, retard qu'on peut éviter en opérant de la manière indiquée en premier lieu.

L'addition d'asparagine à la gélatine peptonisée du poisson bouilli dans l'eau de mer, peut, tout comme celle de la glycérine, favoriser l'accroissement des bactéries; par elle aussi, on obtient des matériaux d'expérience abondants et éminemment lumineux. Lorsque, au contraire, à la susdite gélatine on ajoute à la fois de la glycérine et de l'asparagine, il en résulte une masse bactérienne d'abord très compacte, qui ne se laisse que difficilement diviser dans la gélatine ou dans l'eau de mer, et que même avec un fil de platine on a de la peine à désagréger entièrement. Ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que ces cultures deviennent molles et utilisables. Plus tard, beaucoup d'individus meurent dans les lignes d'inoculation, ce qui, lors de la division dans la gélatine, y occasionne inutilement un trouble; des bactéries vivantes et fortement lumineuses peuvent, au contraire, même introduites en grande quantité, fournir une plaque de gélatine parfaitement transparente et d'un grand pouvoir lumineux. Il est aussi très important de conserver les cultures mères des semences, à une température basse qui ne s'élève pas au

dessus de 10° C; c'est la chaleur qui est la principale cause de la dessiccation „héréditaire" des cultures, si défavorable pour les expériences.

Des terrains bien préparés avec beaucoup de bactéries actives possèdent un si haut degré de sensibilité chimique qu'au bout de quelques secondes ils réagissent déjà à l'action de beaucoup de substances, particulièrement à celle de la lévulose et de la glucose. Les réactions de Bunsen, par coloration de la flamme, trouvent ici leur analogue physiologique; elles peuvent même, au point de vue de la longue durée des phénomènes, être surpassées de beaucoup par la lumière des bactéries (voir, par exemple, p. 394).

Dans certains cas, par exemple lorsqu'on veut mettre tous les individus dans des conditions à peu près égales par rapport à l'oxygène, il convient d'ensemencer les bactéries lumineuses sur la gélatine, comme pour une culture ordinaire en colonies. A cet effet, on verse la gélatine nourricière dans une boîte de verre et on la recouvre, après coagulation, d'eau de mer stérilisée, dans laquelle on a délayé les bactéries. Aussitôt après l'eau de mer est éloigné. Grâce à l'humectation de la gélatine, il s'y attache çà et là des bactéries, qui bientôt se développent en colonies. On obtient ainsi des plaques sur lesquelles les colonies de bactéries, même celles de bactéries liquéfiantes, comme le *Ph. indicum* et le *Ph. luminosum*, peuvent être soumises à l'action de substances susceptibles de diffusion.

Mais, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, il vaut mieux, quand rien ne s'y oppose d'ailleurs, mélanger avec la gélatine un très grand nombre de bactéries. En effet, outre l'élément nutritif expressément ajouté en excès, le terrain de culture renferme toujours, à l'origine, de petites quantités d'aliment photogène, lesquelles proviennent, comme impuretés inévitables, de l'eau de mer, de la gélatine, de l'aliment mélangé avec celle-ci, ou enfin du mucilage bactérien lui-même. Or, si à une pareille gélatine impure on incorpore une surabondance de bactéries lumineuses, tout ce qui peut

y servir comme aliment plastique et photogène complet, c'est-à-dire, tout ce qui s'y trouve dans le rapport des „équivalents plastiques” (voir § 5), est bientôt consommé, absorbé par les bactéries, pour être converti en substance bactérienne vivante ou pour être éliminé sous la forme d'acide carbonique et d'hydrogène, avec dégagement de lumière; seul, l'élément nutritif ajouté en excès, reste alors, à l'état de pureté, dans la gélatine. Les bactéries débarrassent manifestement le milieu ambiant de tout ce qui pourrait exercer une influence perturbatrice sur le cours des expériences, ou rendre incertaine l'interprétation des résultats.

Les expériences sur le *Ph. phosphorescens* et le *Ph. Pflügeri* doivent être faites à des températures comprises entre 10° et 15° C.

Pour l'établissement de terrains lumineux avec le *Ph. indicum*, dans le mélange eau de mer-gélatine ou eau de mer-agar, je fais usage de cultures de ces bactéries sur la gélatine de poisson-eau de mer, additionnée de $\frac{1}{2}$ pour cent de peptone et de $\frac{1}{2}$ pour cent d'asparagine. J'ai reconnu, en effet, que par la présence de l'asparagine la liquéfaction est retardée, ce qui n'est pas le cas de l'accroissement, de sorte que dans une goutte de semblables cultures on trouve beaucoup de bactéries et relativement peu de matière inopportune. Comme l'optimum de température pour les fonctions vitales de cette espèce est situé bien au-dessus de celui du *Ph. phosphorescens*, savoir, au-dessus de 24° C, que le maximum de pouvoir lumineux ne s'observe que vers 30° C, et qu'en outre l'agar-agar, ainsi qu'il a déjà été dit, entrave un peu l'accroissement, l'expérimentation dans des liquides de culture est, au cas actuel, indispensable pour l'étude complète de la fonction lumineuse.

4. Les conditions générales de la nutrition.

Ce n'est qu'avec le *Ph. phosphorescens* et le *Ph. indicum* que j'ai exécuté des expériences en nombre suffisant pour pouvoir

me faire une idée assez complète de la relation entre l'accroissement et la luminosité de ces espèces avec leur nutrition, au point de vue des substances étudiées et dans toutes les circonstances, — une seule exceptée, — déterminées par le medium ambiant; j'ai trouvé cette nutrition relativement simple. Les *Ph. Pflügeri* et *Ph. Fischeri* s'accordent d'une manière générale avec le *Ph. phosphorescens*, mais dans les détails ils présentent des différences, en partie intéressantes, d'autre part pas encore approfondies. Le *Ph. indicum*, et avec lui le *Ph. luminosum*, se trouve dans un cas tout à fait à part. De ces deux espèces, j'ai examiné, comme je l'ai dit, avec soin la première, dont j'ai trouvé la nutrition encore plus simple que celle du *Ph. phosphorescens*. Quant au *Ph. luminosum*, la grande variabilité de sa fonction lumineuse en rend l'étude très difficile, mais sa nutrition ne diffère guère de celle du *Ph. indicum*.

Commençons cet aperçu sommaire par le *Ph. phosphorescens*, dont le *Ph. Pflügeri* se rapproche en tout cas suffisamment pour pouvoir être compris sous la même règle générale.

Le problème tout entier de la nutrition de ces bactéries est renfermé dans le court énoncé suivant: *L'accroissement et l'émission de lumière exigent, l'un aussi bien que l'autre, la présence simultanée d'un corps peptonique, auquel puisse être emprunté l'azote nécessaire, et d'une seconde matière, azotée ou non, comme source de carbone.* La peptone seule ne détermine ni accroissement ni production de lumière; les amides et les sels ammoniacaux des acides organiques sont dans le même cas que la peptone, attendu que ni l'azote du groupe amide, ni celui de l'ammoniaque, n'est assimilable. Réunis à la peptone, toutefois, ces amides, aussi bien que ces sels ammoniacaux, peuvent devenir aliment photogène et aliment plastique, l'azote étant éliminé à l'état de sel ammoniacal, par exemple à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Le tableau suivant rendra encore plus clair ce qui vient d'être dit :

Peptone seule	obscurité et pas d'accroissement
Asparagine seule	" " " "
Glycérine seule	" " " "
Malate d'ammoniaque seul . .	" " " "
Asparagine avec glycérine . . .	" " " "
Peptone avec asparagine	lumière et accroissement
Peptone avec glycérine	" " "
Peptone avec malate d'ammoniaque .	" " "
Peptone avec asparagine et glycérine .	" " "

Très remarquable me paraît le fait que les combinaisons carbonées, telles que la glycérine, qui réunies à la peptone constituent un aliment photogène et plastique, sont, sans peptone, absolument incapables de donner lieu à la production de lumière. De pareilles matières restent très longtemps inaltérées dans les cultures obscures, comme le prouve la lumière que celles-ci dégagent quand on y ajoute de la peptone. Néanmoins, je regarde comme probable que dans un laps de temps très grand, sous l'action de la respiration sans développement de lumière, elles finissent par disparaître totalement. En effet, que la respiration continue en l'absence de peptones libres, c'est là une conséquence nécessaire de tout ce que nous savons au sujet de ce processus en général, et la thèse, que dans cet acte, des combinaisons carbonées sont consommées et empruntées au dehors, paraît également être d'une application universelle. Il n'est pas encore possible de juger avec une sûreté suffisante si les peptones aussi peuvent agir en ce sens; je crois, toutefois, que tel est le cas ¹⁾.

Au sujet des conditions nutritives générales du *Ph. Fischeri* et de sa variété non liquéfiant, il y a à faire les mêmes remarques que pour le *Ph. phosphorescens*. Cependant, le *Ph.*

¹⁾ Nous verrons tout à l'heure qu'il doit en être ainsi chez le *Ph. luminosum* et le *Ph. indicum*.

Fischeri, possédant le pouvoir de liquéfier la gélatine, donne ainsi naissance à des peptones. Cette action est lente, mais elle peut pourtant, en présence d'une combinaison carbonée, telle que la glycérine, devenir la source d'une émission de lumière très prolongée.

En ce qui concerne, au contraire, le *Ph. luminosum* et le *Ph. indicum*, ceux-ci se comportent, par rapport à l'aliment, d'une manière toute différente du cas précédent: *Pour leur nutrition complète ils exigent seulement de la peptone, ou des matières albuminoïdes qu'ils peptonisent par leurs énergiques enzymes protéolytiques; ils peuvent donc de plein droit être appelés des „Bactéries à Peptone”, par opposition au groupe précédent, auquel est applicable le nom de „Bactéries à Peptone-Carbone”* ¹⁾. La différence exprimée par ces dénominations me paraît avoir une importance fondamentale. Si aux deux groupes susdits on en ajoute deux autres, ceux des *Bactéries à Amide* et des *Bactéries à Ammoniaque* et à *Nitrate*, on obtient une distribution physiologique, fondée sur le besoin d'azote, qui n'embrasse pas seulement toutes les bactéries, mais aussi beaucoup d'autres formes vivantes.

Je noterai ici que les nitrates sont fortement réduits par les bactéries lumineuses, ramenés à l'état de nitrites, et peut-être même, par les *Ph. luminosum* et *indicum*, à l'état de combinaisons ammoniacales; mais les nitrates et les nitrites, pas plus que les combinaisons ammoniacales, ne peuvent servir de source d'azote à aucune de nos bactéries phosphorescentes. Jusqu'ici je n'ai même appris à connaître qu'un très petit nombre de microbes qui puissent tirer leur azote de l'acide nitrique; je ne doute pas, néanmoins, que des observations ulté-

¹⁾ Ce nom n'est pas tout à fait logique, mais je ne sais pas en imaginer de meilleur pour indiquer que le groupe azoté de la peptone a besoin, dans ce cas, d'être complété par une autre matière, non peptonique, pour devenir substance organisée du corps de la bactérie. Je ne voudrais pas affirmer, toutefois, que le carbone des peptones est entièrement exclu de ce rôle, car jusqu'ici bien peu de chose m'est connu quant aux produits de sécrétion des bactéries lumineuses.

rieures feront trouver plusieurs de pareilles formes, et je m'occupe de la recherche de réactions propres à déceler leur présence dans des milieux subissant des transformations qui invitent à une étude de ce genre. Il va sans dire que, dans cet ordre d'idées, les formes hypothétiques qui fixeraient l'azote atmosphérique libre, ne sont pas perdues de vue.

Revenant aux *Ph. luminosum* et *indicum*, j'ai seulement à mentionner encore que différents corps organiques, tels que sucre de canne, sucre de lait, lévulose, maltose et glucose, ajoutés à la peptone, ne sont pas à la vérité complètement inactifs, mais nuisent, ici également, par la production d'un acide (en quantité notable surtout avec la glucose et la lévulose), à la croissance et au pouvoir lumineux. La glycérine paraît agir de manière analogue. L'asparagine, au contraire, ajoutée en petite quantité, donne lieu à un accroissement de lumière, peut-être par sa conversion en combinaisons ammoniacales, qui pourraient neutraliser des acides formés à l'intérieur. Dans mes communications antérieures sur les bactéries lumineuses, j'ai dit que la glycérine peut agir, chez les *Ph. luminosum* et *indicum* aussi, comme aliment photogène; je ne m'explique pas bien comment cette erreur a pu être commise, et j'en suis réduit à supposer la présence d'impuretés dans les matières alors employées. Admettre que mes bactéries elles-mêmes auraient, dans le cours d'une année, subi une modification physiologique assez profonde pour que leur réaction aux susdites matières soit changée, cela paraît impossible, car, par une sélection régulière, mes cultures sont restées, au moins sous tous les autres rapports ¹⁾, identiques à ce qu'elles étaient originairement. Comme je ne suis arrivé qu'après une longue suite d'observations à l'intelligence précise de la signification des peptones pour nos bactéries, il n'est pas surprenant qu'au début j'aie été exposé à des méprises.

Il y a une chose, toutefois, au sujet de laquelle mon expérience

¹⁾ Seul, le pouvoir lumineux a peut-être éprouvé une légère augmentation.

est encore, même aujourd'hui, trop imparfaite, et qui pourtant peut jouer un rôle très important dans les recherches microbiennes. Je veux parler de l'état particulier où se trouvent les bactéries qui sortent à peine de l'état sauvage et sont soumises pour la première fois aux conditions culturales d'un laboratoire bactériologique. On observe alors toutes sortes de changement plus ou moins notables, qui s'opèrent assez rapidement et conduisent bientôt à un état de stabilité, lequel persiste. La même variabilité se remarque chez quelques espèces qui passent simplement d'un laboratoire bactériologique à un autre. J'en citerai un exemple. Lorsque je reçus pour la première fois le *Ph. indicum* et le *Ph. Fischeri*, de M. Fischer, de Kiel, le *Ph. Fischeri*, ainsi qu'il a déjà été dit, liquéfiait fortement la gélatine. Or, après que j'eus tracé, sur de la gélatine de poisson, les premières lignes de culture, il se forma au voisinage de ces lignes un grand nombre de petites colonies entièrement isolées, évidemment provenues de bactéries qui s'étaient déplacées à la surface de la gélatine, en s'éloignant des lignes. Je songeai d'abord à un dépôt de vapeur d'eau condensée, lequel aurait pu servir de véhicule aux bactéries; mais cette explication fut reconnue fausse. La suite de l'expérience montra bientôt que la particularité en question avait été de nature simplement temporaire et devait avoir dépendu d'un état spécifique des bactéries elles-mêmes; celles-ci avaient peut-être pris à la gélatine de hareng, sur laquelle elles avaient été cultivées antérieurement, certains éléments, dont elles s'étaient débarrassées peu à peu dans mes cultures sur gélatine de poisson-eau de mer. Au reste, je ne crois pas qu'un changement de cette espèce, uniquement relatif à l'état de motilité, ait été accompagné d'une différence dans l'aptitude à réagir par le dégagement de lumière ou l'accroissement à l'action de matières déterminées; pour une pareille hypothèse, la preuve fait défaut. Nous savons en outre, par les belles expériences de M. Engelmann et de M. Pfeffer, quelles influences extraordinairement faibles

régissent les mouvements des bactéries. Il ne m'a pas semblé superflu, toutefois, de faire remarquer que nous n'avons pas encore la certitude absolue de l'inactivité, en toutes circonstances, de la glycérine sur les *Ph. indicum* et *luminosum*, bien que pour le moment, d'après toutes mes expériences postérieures, je doive admettre cette inactivité.

Je ne puis terminer ce § sans noter le fait que de la diastase (amylase) est sécrétée¹⁾ par les *Photobacterium luminosum* et *indicum*, en grande quantité par la première espèce, en petite quantité par la seconde. Ainsi se trouve rectifiée une erreur de mon Mémoire précédent, dans lequel je disais qu'aucune des bactéries lumineuses ne sécrète de la diastase. Cette erreur provenait du fait que la production de diastase par les bactéries est quelquefois nulle dans les cultures liquides; or, ce sont de pareilles cultures qui m'avaient fait porter un jugement précipité. Si l'on trace des lignes de *Ph. luminosum* ou de *Ph. indicum* sur de la gélatine-eau de mer-poisson contenant de l'amidon, la diastase sécrétée par ces lignes très fondantes se diffuse dans la gélatine encore solide qui les entoure, de sorte que, en versant sur la masse une solution d'iode, on voit apparaître sur un fond bleu, de larges bandes incolores, composées d'une partie liquéfiée, limitée de chaque côté par un bord solide incolore. Quelle signification faut-il attacher au sucre qui se forme en pareil cas? On ne saurait guère admettre qu'il soit sans fonction, et pourtant, comme la remarque en a déjà été faite, je n'ai pu trouver au sucre qu'une action nuisible. Il se peut, toutefois, que des actions à peine perceptibles, exercées sur la croissance ou la respiration des

1) J'ignore encore quelles sont les conditions qui régissent ce phénomène. La présence de sucres empêche chez les bactéries lumineuses (de même que chez quelques autres espèces) la sécrétion d'un enzyme tryptique, mais non celle de la diastase. Pourtant, chez une bactérie que j'ai nouvellement trouvée, et qui sécrète une très grande quantité de diastase, la formation de cette matière est temporairement arrêtée par la présence de beaucoup de maltose dans l'aliment.

microbes par de faibles quantités de différentes matières, aient plus d'importance que nous ne leur en connaissons. En ce sens, les produits de l'action diastasique pourraient donc jouer un rôle pour nos bactéries ¹⁾. Le dégât causé par le sucre à la croissance de différentes espèces de bactéries est peut-être aussi de quelque poids dans la lutte pour l'existence que les bactéries lumineuses, relativement rares, ont à soutenir contre leurs innombrables concurrents; dans ce cas, toutefois, la formation de sucre devrait à coup sûr être regardée comme une arme des plus singulières, si l'on réfléchit qu'une quantité un peu notable de sucre devient très nuisible aux *Ph. luminosum* et *indicum* eux-mêmes.

5. Equivalents plastiques chez les Microbes à Peptone-Carbone.

L'exemple suivant fera comprendre ce que j'entends sous la dénomination de „équivalents plastiques”.

Précédemment, j'ai dit que la gélatine du commerce contient toujours un peu de peptones, assimilables par les bactéries lumineuses et par d'autres microbes. Dans une solution à 8 % de gélatine de la marque 329 de la fabrique de gélatine de Winterthur, cette quantité de peptone est équivalente à 1½ pour cent de sucre de canne, lorsqu'il s'agit de la fermentation et de la production de levûre déterminées par le *Saccharomyces ellipsoideus* dans une mince couche de gélatine de 1 mm d'épaisseur, où l'air peut facilement pénétrer et atteindre toutes les cellules, même les plus profondes. Cela signifie que la susdite solution de gélatine à 8 %, mélangée avec des cellules de levûre, de la cendre de levûre et 1¼ pour

¹⁾ Des expériences de diffusion, faites avec le sucre de canne sur *plaques de gélatine* rendues lumineuses par le *Ph. indicum*, semblent indiquer qu'à l'état d'extrême dilution ce sucre peut déterminer un faible accroissement de lumière. Mais dans les cas où, comme ici, il ne se forme que d'étroits anneaux lumineux autour de champs obscurs, il n'est jamais certain que la matière diffusée soit la cause primaire du phénomène observé.

cent de sucre de canne, est au bout de quelque temps entièrement débarrassée de peptone et de sucre de canne, parce que les peptones de la gélatine et le sucre de canne ajouté se trouvent entre eux dans des proportions précisément telles qu'ils font naître des cellules de levûre, sans qu'il reste un excédent de l'une ou de l'autre de ces deux matières.

Un semblable rapport d'équivalence doit exister, pour les bactéries lumineuses, entre les peptones de la gélatine et toute substance qui peut, en réunion avec elles, déterminer l'accroissement et la luminosité de ces bactéries. Quel est ce rapport pour la peptone et l'aliment photogène par excellence : la glycérine ? Quelle valeur a-t-il pour d'autres matières photogènes, telles que les sucres, les sels d'acides organiques, les amides ? Comment se comportent à cet égard d'autres espèces de bactéries, soumises à des conditions nutritives analogues ? Quelle est, dans ce cas, l'influence de l'accès plus ou moins libre de l'oxygène ? Toutes ces questions, si importantes qu'elles soient en elles-mêmes, doivent être écartées ici, et pour le but que nous avons présentement en vue nous pouvons nous rendre indépendant de leur solution, en ajoutant la substance, employée conjointement avec la gélatine, en proportion supérieure à son „équivalent plastique". C'est ainsi, par exemple, qu'une gélatine-eau de mer à 8 %, mélangée avec des bactéries lumineuses et additionnée de 2 % de glycérine, sera bientôt changée en un „terrain glycérique" pur, parce que 2 % de glycérine est, par rapport à la quantité de peptone contenue dans la gélatine, beaucoup plus que l'équivalent plastique de la glycérine. Réciproquement, en ajoutant de la peptone en excès, on peut facilement acquérir la certitude que les matières portées sur la gélatine lumineuse ne trouvent dans leur substratum rien d'autre que de la peptone, pour donner avec elles de la lumière ou provoquer de l'accroissement. L'insuffisance actuelle de mes observations m'empêche seule de m'étendre ici davantage sur les „équivalents plastiques", de l'importance desquels je suis d'ailleurs pleinement convaincu.

Dans ce qui précède, il a toujours été supposé que sans consommation de peptone il ne s'opère pas de dégagement de lumière, et c'est là certainement, en général, l'expression de la vérité. Il y a, toutefois, deux séries de phénomènes, dont la première ne s'accorde que difficilement, et la seconde peut-être pas du tout, avec la règle suivant laquelle la luminosité serait toujours liée à la disparition de peptones et à la formation de protoplasma. Je veux parler, en premier lieu, de l'influence que la présence de petites quantités de sucres assimilables, dans la gélatine nourricière, exerce sur la marche des actions lumineuses et sur le développement des champs de croissance. Voici l'observation.

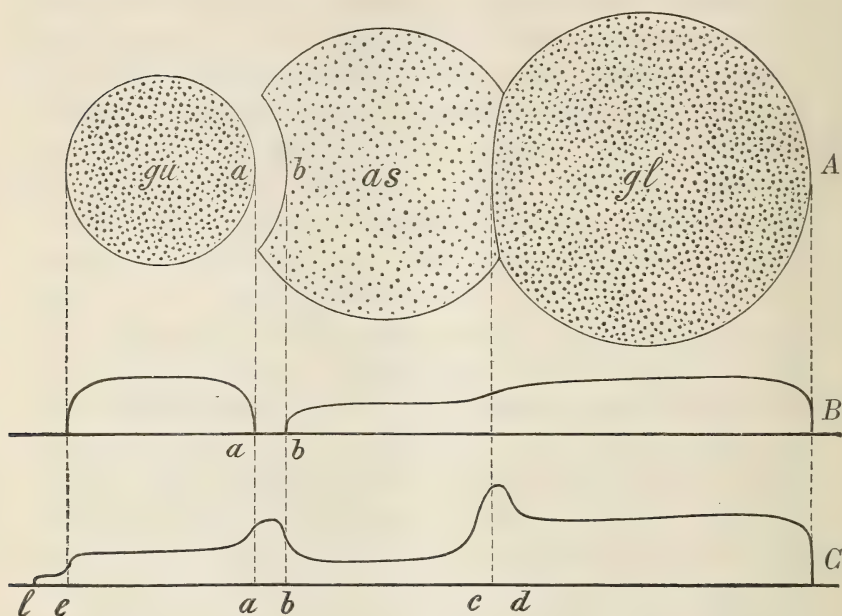
Les champs lumineux formés par les sucres sur des terrainsensemencés de *Ph. phosphorescens* et contenant beaucoup de peptone mais pas de matières photogènes, sont ordinairement très brillants, mais de courte durée et remplacés par des champs d'accroissement vigoureux. Au bout de un ou deux jours, le champ perd de son intensité lumineuse ou devient complètement obscur. Tout autres sont les phénomènes lorsque le terrain, outre la peptone, contient aussi un peu de sucre, par exemple $\frac{1}{10}$ pour cent de glucose ou de maltose. Placés sur de pareils terrains, les sucres forment également des champs lumineux, qui toutefois sont plus étendus que dans le cas précédent, d'où il ressort que le sucre déposé à la surface est absorbé moins rapidement. Mais, ce qu'il y a de remarquable, c'est la longue durée du dégagement de lumière, qui, pour un milligramme de sucre, diffusé par un décimètre carré et à environ la moitié de l'intensité lumineuse maximum, peut continuer pendant 15 jours ou plus et est accompagné, dans ces champs, d'une croissance très faible. Avec l'asparagine, qui sur les terrains peptonisés ordinaires détermine, tout comme les sucres quoique plus tardivement, un fort dégagement de lumière et une croissance vigoureuse, l'accroissement sur de pareils terrains saccharifères peut même, paraît-il, faire presque tout à fait défaut, tandis que la lumi-

nosité demeure intense et persiste longtemps. Bien certainement, la quantité de lumière produite dans ces dernières circonstances est beaucoup plus grande que celle émise dans le premier cas, et, réciproquement, la quantité de matière vivante formée est beaucoup moindre. Il n'y a donc pas de doute que, par la présence de la faible quantité de sucre, la valeur de l'équivalent plastique n'ait été changée, en rapport évident avec la diminution d'activité dans la croissance des bactéries. Le sucre diffusé a donc été lentement brûlé en proportion plus forte que lorsqu'il y avait absence de sucre dans le terrain. J'avais d'abord pensé qu'il fallait conclure de là à l'existence de matières photogéniques, ou de conditions photogéniques, pouvant donner lieu au dégagement de lumière sans formation simultanée de nouveau protoplasma. Plus tard, je suis de plus en plus revenu de cette idée, parce que, dans *presque* tous les cas nets, j'ai pu me convaincre que la production de lumière est accompagnée de croissance, si faible que soit celle-ci. Lorsque cela m'a été impossible, il y avait le plus souvent à assigner des causes qui rendaient incertain le jugement à porter sur expériences. Telle est, par exemple, l'accroissement général dans les couches de gélatine, d'où résulte pour celles-ci un aspect trouble, qui peut gêner beaucoup l'observation des champs de croissance, fondée sur l'estimation de contrastes. Ces phénomènes ne donnent donc pas de motifs suffisants pour renoncer à l'opinion que le dégagement de lumière va toujours de concert avec le passage de peptones à l'état organisé; ils tendent seulement à établir que la grandeur des équivalents plastiques est modifiée à un haut degré par toutes sortes d'influences, par exemple, dans le cas particulier dont il vient d'être question, par la présence de 0,1 pour cent de glucose dans la gélatine nourricière.

Pourtant, il y a des circonstances particulière où le rapport des sucres aux autres éléments du terrain est tel que, malgré une forte augmentation de lumière, aucun phénomène de

croissance n'est perceptible et ne saurait être admise par aucune raison fondée sur l'observation directe..

C'est ce qu'on voit, par exemple, lorsque, sur un terrain



Représentation graphique de la croissance (A et B) et de l'intensité lumineuse (C) des champs de diffusion de glucose (*gu*), d'asparagine (*as*) et de glycérianie (*gl*) sur gélatine-peptone avec *Ph. phosphorescens*.

En A, les champs de croissance, vus d'en haut, sont indiqués par des cercles. Le pointillé représente les colonies au sein de la gélatine, ou sur sa surface, disséminées dans ces champs.

En B, les ordonnées des courbes représentent la quantité dont la croissance dans les champs surpasse la croissance dans le terrain lui-même. Pareillement, en C, les ordonnées des courbes sont la représentation des excès de l'intensité lumineuse des champs sur celle du terrain.

On voit que l'intersection du champ d'asparagine (*as*) avec la limite extrême du champ de glucose (*gu*), entre les lettres *a* et *b*, est caractérisée par l'arrêt de croissance et l'augmentation de lumière (*ab* en C); en *le*, il y a une action lumineuse du mélange peptone-glucose, non accompagnée de croissance. A l'intersection des champs de glycérine et d'asparagine, on ne remarque pas d'augmentation de croissance, mais bien une augmentation de lumière (*cd* en C).

de gélatine-peptoneensemencé par *Ph. phosphoreæcens* (voir la figure ci-dessus), un champ de diffusion de glucose (*gu*, *A*) est amené à rencontrer un champ de diffusion d'asparagine (*as*). Là où les deux champs de croissance et de luminosité se coupent, il existe alors une bande fortement lumineuse (*ab*, *C*), sans croissance appréciable (*ab*, *B*). Cette bande correspond, comme le montre la figure, à une très faible proportion de glucose, qui, avec la peptone seule, n'a pas non plus donné d'effet de croissance net et n'a donné qu'une très faible augmentation de lumière, indiquée en *le* dans la figure.

La nature chimique de la glucose est la raison principale du phénomène en question, car dans notre figure on remarque en outre l'intersection du même champ d'asparagine (*as*) avec un champ de diffusion de glycérine (*gl*), et sur cette partie commune, sans le moindre ralentissement de croissance, est seulement devenu visible un segment semi-lunaire à émission lumineuse renforcée (*cd* en *C*).

C'est un fait très remarquable que, même dans ces cas sans croissance distincte, la présence de peptones soit une condition nécessaire de la luminosité, de sorte que cette fonction ne dépend pas seulement de la glucose ou de la glycérine, mais exige, outre ces matières et l'oxygène, l'intervention simultanée de la peptone. On ne saurait donc douter, me semble-t-il, que lors du dégagement de lumière il ne doive exister, dans l'intimité du protoplasma, une cause de consommation, d'usure de la matière vivante, pouvant faire équilibre à un processus de rénovation avec absorption de peptone-sucre ou de peptone-glycérine. Si cette hypothèse est fondée, il devient clair qu'un accroissement, ou une multiplication visible des bactéries n'a pas *nécessairement* besoin d'accompagner le dégagement de lumière. Celui-ci ne pourrait s'accomplir, par contre, sans que les éléments azotés du terrain ambiant subissent d'importantes transformations chimiques.

Le second cas où l'aliment photogène n'exerce pas d'action plastique manifeste, est relatif à certaines matières peu con-

nues, qui existent en petite quantité dans beaucoup de liquides animaux, par exemple dans le bouillon de poisson, ainsi que dans des sucs végétaux, et qui peuvent en être précipitées, en même temps que des peptones et des sels inactifs, par l'alcool; ces matières paraissent se trouver aussi à la surface d'une foule de filaments mucédinéens et de colonies de bactéries, tant chez les espèces qui liquéfient la gélatine que chez celles qui sont dépourvues de cette propriété. Les substances en question peuvent être retirées de l'extrait de pancréas, mais elles se forment aussi, bien qu'en faible quantité seulement, par l'action de l'enzyme tryptique des mucédinées et de beaucoup de bactéries, parmi lesquelles les bactéries lumineuses à peptone elles-mêmes, sur la viande, l'albumine, la caséine, la gélatine, etc. Elles paraissent résister à une ébullition prolongée et se diffuser avec des vitesses très différentes, ce qui impliquerait aussi l'inégalité de leurs volumes moléculaires. Leur propriété la plus remarquable est de pouvoir entretenir pendant longtemps, sans le concours d'autres corps, la luminosité des *Ph. phosphorescens*, *Ph. Pflügeri*, et *Ph. Fischeri*, de même que celle des *Ph. indicum* et *Ph. luminosum*; et, bien que la lumière ainsi dégagée puisse être très intense, c'est à peine si au bout de 15 jours ou d'un mois on découvre une trace d'accroissement. Peut-être avons nous ici affaire à un groupe de corps pouvant être considérés comme des combinaisons de peptones avec certaines autres substances carbonées; ces corps, après avoir pénétré dans les cellules lumineuses, y donneraient lieu, comme dans le cas précédent, à une rénovation moléculaire, qui ne serait pas nécessairement accompagnée de croissance, sans toutefois, pour cela, faire exception à la règle que la fonction lumineuse est liée au passage de peptones à l'état organisé. Provisoirement, je dois m'abstenir de plus longs détails sur ces faits, et me borner à en signaler l'importance.

6. Phénomènes d'extinction causés par l'aliment photogène.

La justesse des considérations exposées au § précédent se déduit du développement des champs de diffusion produits par les matières qu'on place sur les terrainsensemencés de *Ph. phosphorescens*, et des changements qui s'y observent dans des circonstances déterminées. Nous apprenons à connaître ainsi, avant tout, deux phénomènes frappants, à savoir, l'extinction parfois occasionnée par les matières photogènes, et l'étendue constante ainsi que l'intensité uniforme que les champs de diffusion possèdent au moment de leur action lumineuse maxima. Suivons de plus près ces deux phénomènes sur un exemple déterminé.

La glycérine est l'aliment photogène par excellence. Elle ne donne lieu à aucune fermentation, et son oxydation exige beaucoup d'oxygène libre, comme le prouve la faible épaisseur de la couche lumineuse des terrains à peptone-glycérine-*Ph. phosphorescens*. Dépose-t-on une goutte de glycérine sur un terrain à peptone-*Ph. phosphorescens* qui contienne très peu de peptone, par exemple $\frac{1}{4}$ pour cent, et dont le dégagement de lumière s'entretienne encore aux dépens des matériaux de réserve des bactéries disséminées dans la gélatine, voici dans quel ordre les phénomènes se succèdent.

D'abord, un champ diffusif obscur sur le terrain lumineux ; ensuite, dans ce champ obscur, retour de lumière atteignant une intensité très supérieure à celle du terrain. Le champ obscur et le champ lumineux ayant précisément les mêmes dimensions, il est certain que l'obscurcissement coïncide avec l'absorption de la glycérine, dont la diffusion s'arrête lorsque l'émission de lumière commence. Cette émission procède du dehors en dedans, d'où il résulte évidemment que la concentration plus forte exerce une action de retardement ; mais, ensuite, l'intensité lumineuse devient la même sur toute

l'étendue du champ, pour diminuer, plus tard encore, d'une manière également uniforme.

L'explication de ces phénomènes est, sans nul doute, la suivante.

Au moment de l'obscurcissement, la quantité de peptone contenue dans les bactéries est moindre que l'équivalent plastique de ce corps par rapport à la quantité de glycérine que les bactéries absorbent, et l'accumulation exagérée de la glycérine suspend l'exercice de la fonction lumineuse. Quand on opère sur une culture en colonies, à l'état de croissance à la surface d'une couche de gélatine-peptone, on voit que l'obscurcissement s'accompagne de l'arrêt ou d'une forte diminution de la croissance, de sorte que la formation de protoplasma, c'est-à-dire la fixation de peptone, a manifestement cessé. Lorsque les bactéries ont heureusement traversé cette période d'obscurcissement, — il est possible qu'elles y meurent, — toute la glycérine, comme nous l'avons vu, a été absorbée par les bactéries, car la diffusion de ce corps ne fait plus de nouveaux progrès; à partir de cet instant, la peptone du terrain, si petite qu'en soit la quantité, peut affluer de tous côtés, pénétrer dans les bactéries et donner lieu, avec la glycérine, à la formation de protoplasma, à l'accroissement des colonies et au dégagement de lumière. Si ce raisonnement est juste, il faut que, pour une certaine proportion de peptone dans le terrain, il n'y ait plus d'obscurcissement. A ce que je crois, toute teneur en peptone, qui est suffisante pour que cette matière pénètre dans les bactéries en quantité supérieure à celle exigée par l'équivalent plastique de la glycérine, est suffisante aussi pour prévenir l'extinction. Aussi est-il possible de préparer des terrains qui, en raison de leur forte proportion de peptone, donnent immédiatement de la lumière avec la glycérine. On ne doit pas perdre de vue, toutefois, que l'état d'activité des bactéries a sur l'imbibition de la peptone et de la glycérine une puissante influence, et que justement les causes dont cette activité dépend se laissent difficilement

apprécier. C'est là le point faible du raisonnement; mais, comme l'intensité lumineuse des bactéries offre une mesure pour juger du degré de leur activité, il y a des chances pour que, de celle-ci même, on arrive à tenir compte.

Les phénomènes dont il vient d'être parlé ont certainement une signification générale. Chez les bactéries lumineuses, toutes les matières photogènes, — sauf la peptone, — peuvent occasionner l'obscurcissement du champ et le ralentissement de la croissance. Les matières non assimilables ne possèdent pas cette propriété. C'est ainsi que la glycérine et l'asparagine, qui sont au nombre des meilleures substances photogènes, donnent très facilement lieu à l'obscurcissement; le sucre de lait et le sucre de canne, qui ne sont pas assimilés, restent sans effet. Même le peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire, — puisque ce peroxyde est rapidement décomposé par les bactéries lumineuses, — même l'oxygène libre peut agir comme extincteur ou comme excitateur. D'autres organismes présentent, dans leurs champs d'accroissement, les mêmes phénomènes. C'est ainsi que la levûre ordinaire éprouve souvent un ralentissement de croissance quand on fait agir sur elle des solutions d'asparagine dépassant un certain degré de concentration. Peut-être que, dans ce cas, l'activité se laisserait apprécier par le „pouvoir fermentatif”, et le „pouvoir fermentatif” par la proportion de protoplasma contenu dans les cellules.

L'action des sucres assimilables par le *Ph. phosphorescens*, tels que la glucose, la lévulose, la maltose et la galactose, mérite encore une mention particulière. Ces matières photogènes éminemment actives donnent aussi très facilement lieu à l'extinction. L'explication de ce phénomène ne s'accorde qu'en partie avec celle donnée plus haut; ici, en effet, outre l'extinction dépendant des équivalents plastiques des sucres par rapport à la peptone, il entre encore en jeu un autre facteur, à savoir, la *formation d'un acide*.

Cette formation d'un acide, dans les cultures, est toujours accompagnée du dégagement d'un corps à odeur désagréable,

qui lui-même a une réaction faiblement acide, et qui est peut-être un acide gras volatil. Cependant, les bactéries sont capables d'oxyder très lentement l'acide qu'elles ont formé elles-mêmes, tandis que je n'ai pu observer qu'elles possédassent cette faculté par rapport aux acides formique, acétique, propionique et butyrique. Je ne doute pas, toutefois, que l'extinction des cultures sous l'influence des sucres soit réellement due à la production d'un acide, car le carbonate de soude, qui pénètre facilement dans les bactéries ¹⁾, exerce une action favorable sur l'émission lumineuse, manifestement par la neutralisation de l'acide contenu dans les bactéries. La possibilité existe donc, à mon avis, que l'acide volatil ne soit pas identique avec celui auquel est dû l'extinction et qui peut-être ne peut nullement quitter les bactéries. Si cette explication est juste, l'acide pourrait être de l'acide lactique, de l'acide aspartique ou de l'acide succinique, car ceux-ci également peuvent être oxydés, avec dégagement de lumière, par les bactéries lumineuses de poisson.

Il faut encore noter le fait que, dans certaines circonstances, la glucose peut favoriser l'accroissement, pendant que la lumière est complètement éteinte. C'est ce qu'on remarque surtout dans les lignes tracées sur des plaques de gélatine nourricière contenant de la glucose. Au microscope, on reconnaît que les bactéries de ces lignes sont transformées en gros corps sphériques à structure interne particulière, de sorte qu'il reste encore à savoir si cet accroissement apparent n'est pas simplement dû au gonflement des bactéries par absorption d'eau, sans qu'il y ait eu division. Lorsque la matière de pareilles lignes est portée sur une gélatine nourricière ordinaire, exempte de sucre, le dégagement de lumière ne tarde pas à se pro-

¹⁾ Des lignes de *Ph. phosphorescens* deviennent tout à fait transparentes sous l'influence de la glucose; en déposant une goutte de carbonate de soude sur une pareille ligne, on voit les bactéries elles-mêmes devenir gris de cendre, évidemment parce que le carbonate de soude y pénètre.

duire, et bientôt l'état normal est rétabli aussi en ce qui concerne la forme et la division cellulaire.

7. Aliments photogènes et aliments plastiques du *Photobacterium phosphorescens*. Matières inactives et matières antiseptiques ¹⁾.

Tandis qu'il est très facile de déterminer quelles sont les matières qui peuvent servir de *sources de carbone* pour le *Ph. phosphorescens*, c'est-à-dire suppléer ce qui manque à la peptone pour former un aliment plastique complet, il est beaucoup plus difficile d'apprendre à connaître les corps qui contiennent l'azote sous une *forme assimilable* par notre bactérie. Pour atteindre le premier de ces deux buts, le mieux est de faire usage de ce que j'appellerai le *terrain à peptone du Ph. phosphorescens*.

Quant aux sources d'azote assimilable, j'ai cherché à les déterminer au moyen du *terrain à glycérine du Ph. phosphorescens*.

Le résultat principal auquel ces recherches ont conduit a déjà été communiqué au § 4; il revient à ce fait, que les peptones seules sont aptes à fournir l'azote, tandis que le carbone peut être emprunté aux matières les plus diverses. Je ne veux pas affirmer, bien entendu, que parmi les innombrables corps non essayés par moi, il n'y ait par des matières, autres que les peptones, pouvant servir d'aliment azoté; seulement, ces matières, si elles existent, je ne les ai pas rencontrées.

Le *terrain à peptone* peut être préparé de deux manières différentes. D'abord, on peut prendre pour tel une décoction de poisson dans l'eau de mer, à laquelle on ajoute encore 1 pour cent de peptone. Lorsque la quantité de peptone supplémentaire est moindre, elle donne aisément lieu, ainsi qu'on peut l'inférer de ce que nous avons vu plus haut, à

¹⁾ Sous le nom de matières „antiseptiques” je désignerai les corps qui entravent l'émission de lumière et l'accroissement.

un obscurcissement prolongé, qui occasionne du retard dans la détermination de l'aliment photogénique. Une pareille gélatine de poisson contient, outre les substances particulières dont il a été question pag. 398, une certaine quantité de matières pouvant fonctionner comme source de carbone et fournir, conjointement avec la peptone, un aliment plastique. Ces matières doivent être consommées, absorbées par les bactéries, avant que les expériences puissent commencer. Il faut donc laisser reposer pendant quelque temp ces terrains à peptone, et n'en faire usage que lorsque le pouvoir lumineux baisse. Ils montrent une grande tendance, après l'action prolongée du *Ph. phosphorescens*, à déposer des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, surtout quand, outre la peptone, on a ajouté un peu d'asparagine. Pour cette raison, et pour d'autres encore, je présume que les éléments supplétifs de la peptone, qui se trouvent dans une pareille gélatine de poisson, consistent, en dehors d'une trace de glycérine, principalement en corps amidés. Au surplus, je suis convaincu que toutes les matières qui existent dans les décoctions de poisson, en tant qu'elles ne constituent par des peptones, sont impropres à satisfaire au besoin d'azote de nos bactéries. En lui-même, à la vérité, ce point est d'importance secondaire, mais il ne l'est pas pour mon but; des expériences faites antérieurement avec la gélatine de poisson peptonisée, et qui plus tard n'ont plus été répétées avec la peptone seule, forment en effet la base du jugement à porter sur l'action de quelques-unes des substances qui seront nommées plus loin, et empruntent leur valeur à la certitude que le terrain ne contenait, comme source d'azote, que des peptones.

La seconde forme du *terrain à peptone* est celle-ci. De l'eau du mer, ou de l'eau des dunes additionnée de 3 pour cent de sel marin, est mélangée avec 8 pour cent de gélatine, 2 pour cent de peptone et 0,2 pour cent d'une dissolution de cendres de levûre dans l'acide chlorhydrique, neutralisée par le phosphate ou le carbonate de soude. En délayant dans

ce mélange une grande quantité de *Ph. phosphorescens*, on obtient, après la coagulation, une plaque lumineuse si pauvre en matières carbonées qu'on peut immédiatement s'en servir pour les expériences, tandis que dans le terrain à gélatine de poisson les bactéries devaient préalablement subir quelques divisions. Il y a encore un autre avantage attaché à ce terrain à peptone simplifié: on peut à son aide agir directement sur l'état auquel les bactéries ont été amenées par des conditions nutritives antérieures, et celles-ci on les règle à volonté, en choisissant, pour l'ensemencement, des bactéries provenues de masses nourricières déterminées.

Pour la *gélatine à glycérine*, on peut prendre la même composition que pour la *gélatine à peptone*, à cela près, que les 2 pour cent de peptone sont remplacés par 1 pour cent de glycérine.

La teneur en peptone de la gélatine du commerce, teneur mentionnée plus haut et nullement négligeable, exige que ces terrains à glycérine soient, eux aussi, soumis d'abord pendant quelque temps à l'action épuisante du *Ph. phosphorescens*; c'est la seule manière d'acquérir la certitude qu'il ne reste plus, comme matière photogénique disponible, que la glycérine. Au bout d'environ 24 heures, à la température ordinaire de chambre, la gélatine de culture est privée d'azote assimilable, après quoi l'intensité lumineuse commence bientôt à diminuer ¹⁾.

Le terrain poisson-peptone et, à un moindre degré, le terrain

1) Au bout d'un temps très long, de deux ou trois mois par exemple, toute culture de *Ph. phosphorescens* arrive, par suite de la mort de „vieilles” bactéries, à contenir, à l'état de liberté, une substance azotée et pouvant servir d'aliment photogène. Il en résulte que les cultures de *Ph. phosphorescens*, bien établies, sont en quelque sorte immortelles. C'est ainsi que, dans mon laboratoire, un tube de Gayon rempli d'une pareille culture a continué à briller vivement depuis le jour de la préparation, 11 octobre 1888, jusqu'au moment actuel, 2 mai 1890, c'est-à-dire depuis plus de 18 mois. Cette circonstance, toutefois, ne dérange pas nos expériences, vu qu'elles sont terminées en trois ou quatre semaines.

à peptone ordinaire surpassent le terrain à glycérine sous le rapport de l'intensité lumineuse manifestée dans les expériences; mais tous ils restent au-dessous du pouvoir lumineux maximum que nos bactéries peuvent développer sous les conditions les plus favorables, par exemple, dans les cultures en lignes sur le terrain gélatine de poisson-eau de mer-peptone-asparagine-glycérine.

Pendant longtemps je me suis demandé quelle pouvait bien être la raison principale de ce fait. Aujourd'hui, je crois en avoir trouvé l'explication partielle dans la circonstance que le *mélange* de différentes matières favorise l'action de chacune d'elles, c'est-à-dire, que la peptone, en réunion avec la glycérine et la glucose, peut déterminer plus de luminosité et plus de croissance qu'avec chacune de ces matières séparément ¹⁾. J'ai observé le même fait chez d'autres microbes, et j'en citerai quelques exemples, parce qu'il me paraît important.

A de l'eau de mer, dans laquelle a été dissous 0,5 pour cent de peptone, on ajoute 0,1 pour cent d'asparagine, 0,2 pour cent de glycérine et une trace de bactéries lumineuses. Bientôt le liquide commence à donner une lumière très vive, et cette émission continue sans affaiblissement jusqu'à ce que l'asparagine soit totalement consommée; alors il se produit assez subitement une diminution de lumière, après quoi la luminosité ne varie plus aussi longtemps qu'il reste de la glycérine disponible.

Même dans un terrain lumineux ordinaire, préparé avec du bouillon de poisson, $\frac{1}{2}$ pour cent de peptone et des bactéries de *Ph. phosphorescens*, on peut reconnaître assez nettement, au subit affaiblissement de lumière, le moment où l'une des matières photogènes du poisson disparaît, tandis qu'il reste encore un ou plusieurs des autres éléments. De différentes

¹⁾ Tel n'est pourtant pas toujours le cas, ainsi que nous l'avons vu plus haut (voir p. 394 et *ab* en *B* de la fig. p. 396).

observations il semble résulter que les amides de ces décoctions de poisson disparaissent les premières, la glycérine la dernière.

Autre exemple. Le mycoderme ordinaire de la bière, *Mycoderma cerevisiae*, peut, en présence d'un sel ammoniacal, croître modérément aux dépens de l'alcool, et très lentement aux dépens de la glycérine. Sur une couche de gélatine contenant, outre cet organisme, du sulfate d'ammoniaque et de la cendre de levûre, plaçons, à quelque distance l'une de l'autre, une goutte d'alcool et une goutte de glycérine: au bout de 2 ou 3 jours on verra les champs de diffusion de ces matières devenir un peu troubles par suite du développement en colonies des cellules du *Mycoderma*; le champ de diffusion de l'alcool perd sa transparence plus tôt et plus complètement que celui de la glycérine, moins facilement assimilable. Lorsque, toutefois, les gouttes de ces matières ont été placées sur la gélatine de telle sorte que leurs champs de diffusion se coupent avant que les cellules aient eu le temps de tout absorber, il se forme un champ d'intersection lenticulaire, dans lequel l'accroissement paraît être encore plus énergique qu'on ne pourrait l'attendre même du concours de ce que chacune des deux matières produit séparément. Par rapport aux bactéries lumineuses, tout ceci s'applique évidemment aussi bien au dégagement de lumière et au processus respiratoire qu'au résultat de ces actes, en tant qu'il peut être rendu visible par l'accroissement.

Comment ces phénomènes doivent-ils être interprétés? Avons-nous à nous figurer, dans le protoplasma des microbes, l'existence de groupes agissant séparément et qui seraient, pour ainsi dire, autant d'adaptations spécifiques à des matières déterminées? Ou bien, faut-il songer à des états de mouvement intermittents des groupes actifs, à un état de „fatigue”, qui laisserait place à d'autres formes de mouvement et se dissiperait sous leur influence? Un argument, me semble-t-il, en faveur de la seconde hypothèse, c'est que les matières chimiques, susceptibles de donner lieu aux actions dont il

s'agit, peuvent souvent être choisies tout à fait arbitrairement dans de longues séries de corps. D'un autre côté, toutefois, la constitution de la matière vivante des organismes supérieurs paraît être telle qu'on doive conclure à l'existence de différences de substance entre les unités matérielles du protoplasma, — unités qui servent à la fois de fondement aux fonctions spécifiques et aux formes spécifiques des organes, et qui, lorsque leur rôle devient prépondérant, font apparaître ces actions ou ces configurations ¹⁾.

Mais, revenons aux terrains photogéniques.

Ainsi qu'on l'a déjà vu, l'activité des bactéries, et par suite leur vitesse de réaction, est beaucoup plus grande durant l'état lumineux qu'après l'extinction complète, et dès que l'aliment contenu dans le milieu ambiant a été absorbé par les bactéries, on n'a plus à craindre que cet aliment devienne une source d'erreurs. C'est donc avec des plaques fortement lumineuses qu'il convient d'opérer.

Cette condition sera évidemment le mieux réalisée en répartissant une très grande quantité de bactéries lumineuses dans une gélatine nourricière préparée sans faire usage de poisson. Aussi longtemps, toutefois, qu'une matière quelconque, pouvant servir d'aliment photogène, existe encore à l'état de dissolution dans la gélatine, donc en dehors du corps des bactéries, toute augmentation de sa quantité est indifférente, de sorte que, placée sur le terrain lumineux, cette matière se montre complètement inactive. Si, par exemple, une plaque est lumineuse aux dépens de glycérine libre, dissoute dans la gélatine, une goutte de glycérine, déposée sur cette plaque,

¹⁾ Je pense ici à la stabilité des conidies de beaucoup d'Ustilaginées et d'Ascomycètes, à celle de certains organes à accroissement continu des plantes supérieures, tels que les racines et les rhizomes, aux sexes des plantes dioïques et des animaux, à la permanence des axes latéraux des Conifères lors de la multiplication par boutures, aux formes dites «de jeunesse» ou «de transition» dans cette même classe de plantes, et à plusieurs autres phénomènes analogues.

est tout à fait inactive; ou bien elle donne lieu à extinction lorsque la limite de concentration déterminée par les peptones est franchie, c'est-à-dire, dès que la glycérine pénètre plus rapidement du milieu ambiant dans les bactéries que ne le font les peptones équivalentes ¹⁾).

Au reste, il est évident que le fait en question n'induirait pas facilement en erreur, quand la composition de la gélatine employée sera connue d'avance.

Pour le point suivant, au contraire, la certitude est beaucoup plus difficile à obtenir.

L'asparagine ne peut pas servir de source d'azote pour la glycérine, les sucres, les acides organiques et leurs sels, ni pour les autres matières examinées par moi. En conséquence, je regarde l'asparagine comme n'étant *jamaïs* propre à céder de l'azote assimilable, tandis que, en présence de peptones, ce corps se montre un excellent aliment photogène et plastique. Peut-être, cette conclusion n'est-elle pas juste et sera-t-il prouvé par des recherches ultérieures qu'il existe des combinaisons déterminées, azotées ou non, ou des mélanges de pareilles combinaisons, qui, ajoutés à la glycérine, amènent l'azote de ce corps sous une forme assimilable pour les bactéries lumineuses. De pareilles matières me sont toutefois inconnues, et toute conclusion ne peut naturellement reposer que sur les connaissances du moment. Pourtant, je ne crois pas que, parmi les matières dont la liste sera donnée ci-dessous, on en trouvera qui aient été mal jugées; pour cela, la marche de l'expérience est trop simple, et, une fois comprises les conditions fondamentales du dégagement de lumière et de l'accroissement, il reste à peine place au doute.

¹⁾ Il ne faut pas perdre de vue, pour le jugement à porter sur ces expériences ou sur d'autres du même genre, que des colonies disséminées dans la gélatine se comportent, sous le rapport en question, un peu autrement que des bactéries isolées. Il est toujours bon de répéter une même expérience dans des conditions différentes, afin de se rendre plus indépendant de causes perturbatrices peut-être inconnues.

Les matières qui auraient pu occasionner le plus d'erreurs, parce que je n'avais aucun moyen d'en apprécier la pureté, telles que la créatine, la sarcine, l'allantoïne, la neurine, sont toutes non photogéniques, de sorte qu'à leur sujet on peut seulement demander si elles ont été examinées aussi bien par rapport à la peptone, c'est-à-dire comme sources de carbone, que relativement à la glycérine, c'est-à-dire comme sources d'azote. Or, ce double examen a eu lieu, et dans aucune des deux directions les matières en question n'ont apporté le moindre changement à la lumière. Quant à savoir s'il existe d'autres corps, avec lesquels ces matières puissent constituer un aliment plastique, c'est là une question que je ne saurais naturellement trancher d'une manière générale; mais je serais surpris qu'il en fût ainsi, et les sucres, qui sous ce rapport méritent en premier lieu l'attention, ne sont pas du nombre de pareils corps.

Après ce qui précède, il est suffisamment clair que la peptone ne produit pas de champ lumineux sur un terrain à peptone, mais bien sur un terrain à glycérine et sur un terrain à asparagine. De même, on comprend que l'asparagine doit être complètement inactive sur un terrain à glycérine, et qu'elle peut au contraire donner un champ lumineux brillant sur un terrain à peptone.

Nous avons déjà appris à connaître quelques-uns de ces faits au § 4, en parlant des conditions générales de la nutrition; mais il ne m'a pas semblé inutile d'entrer dans quelques répétitions, à propos d'observations sur lesquelles sont fondées des vues d'une certaine généralité.

Dans le tableau suivant, les matières qui ont fait l'objet d'une étude spéciale se trouvent réparties en trois groupes. Au premier groupe appartiennent tous les corps qui forment avec la peptone un aliment plastique complet, et les peptones elles-mêmes, qui jouent ce rôle par rapport aux corps en question. Sous le nom de peptone sera entendu le produit essentiel de la transformation de la gélatine, de l'albumine

et de la caséine par la pepsine et par la trypsine, abstraction faite des différences que ce produit présente certainement dans les divers cas.

A l'exécution des expériences qui servent de base au tableau, M. le Dr. Wijsman a pris une part active; sans sa collaboration, plusieurs des substances qui y figurent auraient dû être omises. C'est à l'obligeance de M. le Professeur Van 't Hoff que je dois les sels actifs des acides malique et tartrique, comme aussi les différents aldehydes aromatiques mentionnés.

Action de différentes matières sur
la luminosité et l'accroissement du *Photobacterium*
phosphorescens.

	Matières Photogènes:	Matières Inactives:	Matières Extinctives ou Antiseptiques:
	Champs de diffusion plus lumineux que le terrain.	Champs de diffusion égaux au terrain. Pas de champs d'accrois- sement.	Champs de diffusion plus obscurs que le terrain lumineux. Pas de champs d'ac- croissement.
1. HYDRATES DE CARBONE, GLUCOSIDES ET ALCOOLS.	Glucose Galactose Lévuiose Maltose Glycérine	Amidon Inuline Glycogène Erythrogranulose Maltodextrine Leucodextrine Amylodextrine Arabinose Raffinose Sucre de canne Sucre de lait Dulcite Mannite Quercite Erythrite Alcool amylique Alcool éthylique Glycol Amygdaline Arbutine	Sorbine

	Matières Photogènes: Champs de diffusion plus lumineux que le terrain.	Matières Inactives: Champs de diffusion égaux au terrain. Pas de champs d'accrois- sement.	Matières Extinctives ou Antiseptiques: Champs de diffusion plus obscurs que le terrain lumineux. Pas de champs d'ac- croissement.
2. ACIDES OR- GANIQUES ET LEUR SELS (NON AROMA- TIQUES).	Acide lactique (très faible) Lactate de chaux (très faible) Lactate de soude (très faible) Lactate de potasse (très faible) Succinate de chaux Acide malique Malate de soude Bimalate d'ammoni- um droit Bimalate d'ammoni- um gauche Bimalate d'ammoni- um inactif Bimalate de mag- nésie Acide glycérique Glycérate de chaux	Acide citrique Acide mucique Acide oxalique Oxalate d'ammoni- um Bioxalate d'ammo- nium Acide glycolique Glycolate de chaux Formiates Acétates Butyrates Acide tartrique Tartrate de chaux Acide racémique Sel de Seignette droit Sel de Seignette gauche	Tartrate d'ammoni- um Acide formique Acide acétique Acide propionique Acide butyrique
3. AMIDES ET ANALOGUES.	Acide aspartique Asparagine Alanine Glucosamine	Glycocolle Kréatine Sarcine Allantoïne Guanine Neurine Leucine Acide urique Urée Alloxane Taurine	

	Matières Photogènes: Champs de diffusion plus lumineux que le terrain.	Matières Inactives: Champs de diffusion égaux au terrain. Pas de champs d'accrois- sement.	Matières Extinctives ou Antiseptiques: Champs de diffusion plus obscurs que le terrain lumineux. Pas de champs d'ac- croissement.
4. CORPS ARO- MATIQUES.		Lophine Hydrobenzamide Amarine Benzaldéhyde Saligénine Acide tannique Tyrosine Phloroglucine Saccharine Quinate de chaux Acide benzoïque	Vanilline Acide hydrocinnamique Résorcine Pyrogallol Acide salicylique
5. ALBUMI- NOÏDES.		Caséine Globuline Fibrine Albumine	
6. MATIÈRES DIVERSES.		Cholestérine Graisse Aldéhyde Acétate d'éthyle	Oxyde de triméthylène Cyanure de potassium Ferrocyanure de potassium Ferricyanure de potassium Ether Chloroforme Sulfure de carbone Acide sulfhydrique Sulfure d'ammonium.
7. ENZYMES.		Maltase Dextrinase Ptyaline Diastase de sarrasin Diastase de pancréas Invertine Lactase Pepsine Trypsine	

Le pouvoir photogénique des acides organiques, l'acide aspartique excepté, étant faible, ou même, comme pour l'acide lactique, très faible, à cause de l'influence nuisible exercée sur la fonction lumineuse par la réaction acide, le placement de ces corps dans le tableau ci-dessus comporte quelque doute. Cela est le cas, par exemple, pour l'acide citrique et l'oxalate acide d'ammonium, que j'ai parfois tenus pour des matières photogènes. En raison d'un pareil doute, l'acide malonique a été omis dans le tableau, bien que quelques expériences tendissent à le faire considérer comme dégageant de la lumière.

La place de la sorbine, parmi les matières extinctives, ne laisse pas de surprendre ; mais elle résulte d'expériences répétées avec le produit dont je dispose.

Au sujet de quelques tartrates, il y eut d'abord incertitude s'il fallait les rapporter aux matières extinctives ou bien aux matières inactives. Qu'ils ne fonctionnent jamais comme matériaux photogènes, cela ne souffre aucun doute. Ce fait est remarquable, eu égard à l'action lumineuse énergique des malates, et surtout quand on considère que pour quelques autres bactéries les combinaisons de l'acide tartrique sont un aliment des plus favorables.

Si dans notre tableau on trouve citées des matières telles que la lophine, l'hydrobenzamide, l'amarine, l'oxyde de triméthylène, la cholestérine et autres corps analogues, c'est parce que M. Radziszewsky a découvert que, sous l'influence de l'oxygène et d'un alcali caustique, elles peuvent devenir phosphorescentes à la température ordinaire. On voit, toutefois, que dans le tableau elles sont classées parmi les matières inactives. Les graisses donnent lieu à une remarque du même genre. Elles ont été citées parce que dans les écrits sur la phosphorescence il est si souvent dit que les organismes lumineux doivent leur propriété spécifique à la décomposition ou à l'oxydation de matières grasses. Or, c'est là une erreur. Si ces organismes étaient capables de dédoubler les graisses en glycérine et en acide gras, la glycérine pourrait servir de

matière photogénique; mais un pareil dédoublement n'a pas lieu non plus.

8. Nutrition du *Photobacterium indicum* et du *Ph. luminosum*.

Bien que les conditions nutritives des bactéries lumineuses de la mer des Indes occidentales et de la mer du Nord ne soient pas complètement identiques, il y a entre elles tant d'analogie qu'on peut en traiter simultanément.

En parlant des conditions générales de la nutrition des bactéries lumineuses, j'ai indiqué que ces bactéries lumineuses, en opposition avec les *bactéries à peptone-carbone*, peuvent être appelées *bactéries à peptone*. Comme elles possèdent la propriété de sécréter un enzyme tryptique très actif, qui liquéfie et peptonise la gélatine et les matières albuminoïdes, ces bactéries sont capables, en présence des sels nécessaires, de vivre et de produire de la lumière aux dépens de pareils corps. Il faut toutefois remarquer qu'avec des conditions nutritives aussi simples le pouvoir lumineux est faible, et peut même entièrement disparaître au bout de quelque temps, sans que la multiplication perde de son énergie. On obtient des cultures bien lumineuses, — quoique ne possédant pas encore, elles non plus, le maximum possible de pouvoir lumineux, — en ensemençant, avec le *Ph. indicum*, de l'eau de mer dans laquelle a été dissous 1 ou 2 pour cent de peptone du commerce. A 30° C. la multiplication y est très rapide, et au bout de 24 heures, ou plus, le pouvoir lumineux égale celui du *Ph. phosphorescens*. Pour atteindre toutefois, avec le *Ph. indicum*, le plus haut effet lumineux, il convient d'employer un aliment mélangé. Comme tel, j'ai appris à connaître un bouillon de poisson modérément concentré, auquel a été ajouté un peu de peptone, par exemple $\frac{1}{2}$ pour cent. Quand les cultures ont bien réussi, on obtient de cette manière des liquides très brillants et dont l'intensité lumineuse surpasse même assez

notablement celles des cultures de *Ph. phosphorescens*; vus surtout à une faible lumière de gaz ou de lampe, ces liquides présentent la belle teinte vert de mer ou bleu d'azur, qui est propre au *Ph. phosphorescens*, se rencontre aussi chez des espèces fortement lumineuses du groupe des Cœlentérés et a été décrite avec admiration par différents auteurs. L'idée que sous les tropiques l'Océan peut être temporairement transformé en une pareille culture lumineuse, fait apparaître devant notre imagination un spectacle, touchant presque au surnaturel. A ce que je crois, le phénomène est bien connu des marins néerlandais, par exemple dans la mer de Banda, et désigné par eux sous le nom de „melkzee” (mer de lait)¹⁾. Suivant M. Fischer, l'intensité lumineuse de la „mer de lait” est plus faible que celle de l'eau de mer rendue phosphorescente par ses cultures de *Ph. indicum*²⁾.

Mais revenons à la nutrition de nos bactéries lumineuses à peptone.

Par l'addition de matières très variées à des cultures faiblement lumineuses de *Ph. luminosum* et de *Ph. indicum* j'ai cherché à augmenter le pouvoir lumineux. Cela m'a effectivement réussi dans quelques cas, par exemple, avec l'asparagine chez les *Ph. indicum* et *luminosum*, avec la lévulose, la glucose et le sucre de canne chez le *Ph. indicum* seulement. Les trois substances nommées en dernier lieu ne peuvent être supportées qu'en quantité extrêmement petite, $\frac{1}{10}$ pour cent, par exemple; une proportion plus forte produit l'ex-

1) „Milky sea” des navigateurs anglais. Au sujet de ce phénomène, qui dépasse de beaucoup en magnificence la lueur produite par le *Noctiluca miliaris*, on peut consulter Fischer, *Zeitschr. f. Hygiene*, Bd. 2, p. 88, 1887, qui, au cours de 11 années passées sur mer dans des climats tropicaux et subtropicaux, l'a vu une seule fois, savoir en février 1881, à l'est de Socotra. La veille, la mer avait été couverte de méduses. Il n'est pas encore décidé si la bactérie active de ce phénomène est identique au *Ph. indicum* découvert, comme nous avons vu, par M. Fischer dans la mer des Indes occidentales.

2) Dans la mer du Nord, la lueur produite par le *Photobacterium luminosum* est plus faible que celle due au *Noctiluca miliaris*.

tion. Sur l'accroissement elles n'ont pas d'action favorable, et même elles le ralentissent. En général, le maximum de pouvoir lumineux paraît bien être lié à la division et à l'accroissement, mais non à la division la plus rapide, ni à l'accroissement le plus énergique. Pour les phénomènes de fermentation, qu'ils soient dus à des bactéries ou à des levûres ordinaires, j'ai observé quelque chose d'analogue. Dans les matras où ces organismes produisent des fermentations extrêmement fortes, la vitesse de multiplication est relativement petite; et, si une culture très lumineuse de *Ph. indicum* dure beaucoup plus longtemps qu'une culture peu lumineuse, dans laquelle on voit se former bientôt d'épaisses pellicules bactériennes, il en est de même pour certaines fermentations bactériennes de matières albuminoïdes, par exemple, pour la fermentation scatolique, due à un organisme qui se trouve dans la terre et détermine la putréfaction.

Pour les expériences sur les *Ph. indicum* et *luminosum* cultivés en terrain solide, je n'ai, à l'origine, employé que l'agar-agar. Dans une pareille masse, toutefois, la division et la formation de colonies paraissent rencontrer des difficultés, et jusqu'ici je n'y ai pas obtenu, avec ces espèces, des résultats aussi nets qu'avec les autres. Pourtant, je puis citer une couple d'expériences assez instructives. Elles avaient rapport à l'action de l'albumine d'œuf, de la caséine, de la fibrine et du gluten de froment. De petites quantités de ces matières furent portées sur des terrains d'agarensemencés de *Ph. indicum*, qui avaient d'abord donné de la lumière avec la peptone, mais commençaient à s'obscurcir. Elles y produisirent des champs diffusifs de petite dimension, qui, en intensité lumineuse aussi bien qu'en accroissement, surpassaient un peu le terrain, mais nullement dans la mesure où cela est le cas dans les expériences analogues avec le *Ph. phosphorescens* et le *Ph. Pflügeri*, lorsqu'on ajoute un aliment plastique à des terrains de gélatine faiblement lumineux.

Quoi qu'il en soit, il est certain que les corps albuminoïdes

insolubles, ci-dessus nommés, peuvent servir d'aliment photogène et plastique à nos bactéries à peptone. Pour cela, la trypsine sécrétée par ces bactéries lumineuses doit évidemment rendre solubles les corps en question et les transformer en matières diffusibles. Les dimensions des champs de diffusion, en tant qu'elles devenaient visibles par l'accroissement d'activité des bactéries, étaient d'ailleurs beaucoup moindres qu'on n'eût dû le présumer d'après la vitesse diffusive de la peptone du commerce, telle que l'avaient établie les expériences faites avec le *Ph. phosphorescens*. Une semblable préparation de peptone ayant toutefois été placée, comme terme de comparaison, sur une plaque d'agar-*Ph. indicum*, cette préparation donna, elle aussi, un champ beaucoup plus petit qu'il n'était à prévoir. J'en reçus l'impression que la peptone du commerce est un mélange d'au moins deux matières, de vitesse diffusive inégale; la moins diffusible serait la cause principale, sinon la cause unique, de la luminosité des bactéries à peptone, tandis que, chez le *Ph. phosphorescens* et les autres bactéries lumineuses à peptone-carbone, cette fonction serait rendue possible aussi par la matière plus rapidement diffusible, jointe à la glycérine ou à d'autres corps carbonés. Nous avons vu, plus haut, que le *Ph. phosphorescens* peut dégager de la lumière et croître faiblement sous l'influence de certaines matières sécrétées par des microbes vivants, matières qui se trouvent aussi dans les précipités alcooliques des décoctions de tissus animaux et végétaux, par exemple, de poudre de pancréas. Ici, je ferai remarquer qu'il paraît y avoir une certaine analogie entre ces matières et l'aliment photogène et plastique lentement diffusible des bactéries à peptone, tel que nous l'avons vu se former par l'action de l'enzyme tryptique sur la gélatine, l'albumine, la caséine et le gluten.

Dans les derniers temps, j'ai essayé de faire coaguler des cultures de *Ph. indicum* au moyen de la gélatine, et d'exécuter, avec les plaques lumineuses ainsi préparées, des expériences de nutrition. J'ai reconnu que cela réussit parfaitement et

que des résultats peuvent être obtenus avant que ne commence la liquéfaction par l'enzyme sécrété. Ce fait un peu inattendu est la conséquence de ce qu'on doit opérer à basse température, et qu'alors la sécrétion de trypsine et la croissance sont extrêmement lentes. La décoction de poisson, concentrée par évaporation, donne sur un pareil terrain un large champ très lumineux, qui toutefois se liquéfie bientôt. La peptone et l'asparagine donnent, chacune à part, de faibles phénomènes de lumière et d'accroissement. Le sucre de canne, la glucose et la lévulose déterminent une forte extinction, en même temps que la sécrétion d'un acide. Ces diverses réactions sont complexes, et l'on sait peu de chose relativement à l'influence que les matières en question y exercent sur la sécrétion de la trypsine, et à la transformation, si faible soit-elle, que la gélatine doit simultanément subir.

Les bactéries lumineuses à peptone ne forment nullement, en ce qui concerne le chimisme de leur nutrition, un cas isolé. Il me semble que tous les *Spirilles* et les *Vibrions*, un peu connus jusqu'ici, vivent d'une manière entièrement semblable, c'est-à-dire, empruntent leur aliment plastique exclusivement à des peptones, qu'ils peuvent, tout comme le *Ph. indicum*, à l'aide de leur enzyme tryptique, préparer aux dépens des matières albuminoïdes. Ainsi, M. Hueppe a montré que les spirilles du choléra, découverts par M. Koch, se laissent cultiver dans le contenu des œufs, par exemple, en pratiquant à la coquille une petite ouverture, à travers laquelle on introduit une trace de bactéries dans le blanc. Moi-même j'ai cultivé quelques spirilles marins sur gélatine-eau de mer, sans aucun autre aliment, et j'ai obtenu de cette façon un accroissement vigoureux; toutes sortes de matières, ajoutées à la gélatine, restèrent inactives. Un bacille pigmentaire extrêmement intéressant, qui est généralement répandu dans la terre, croît, en sécrétant une matière colorante violette et en produisant un enzyme doué d'un grand pouvoir de liquéfaction, sur la gélatine pure, ainsi que dans le lait aux dépens de

la caséine. Je suis même porté à croire que ce qu'on entend par putréfaction est toujours une transformation de corps albuminoïdes sous l'influence de bactéries à peptone. Cela est indubitablement vrai pour ce qui concerne la plus commune de toutes les bactéries de la putréfaction, le *Bacillus fluorescens liquefaciens*, qui peut aussi vivre parfaitement de gélatine seule, et qui est la cause ordinaire de l'altération des décoctions de pois et de haricots. Un des bacilles de la putréfaction dite pancréatique vit et agit d'une manière analogue. Quant à la formation ou non-formation de produits accessoires fétides, elle paraît dépendre aussi bien de la nature chimique du corps attaqué, notamment de la présence ou de l'absence du soufre ou du phosphore dans sa formule chimique, que de l'état physiologique des bactéries elles-mêmes. Que ce dernier facteur, à savoir l'état des bactéries, doit avoir de l'influence dans le phénomène, c'est ce qui ressort, par exemple, du fait suivant: le *Photobacterium luminosum*, qui à basse température ne forme aux dépens de la gélatine que des produits inodores, détermine, après y avoir été cultivé quelques jours à une température élevée, une transformation toute différente, reconnaissable à l'odeur; et même il continue encore à le faire pendant quelque temps lorsque les cultures sont portées à une température plus basse. Chez cette espèce, toutefois, la fonction lumineuse est, elle aussi, très variable et, comme nous l'avons vu, extrêmement sensible au degré de chaleur.

9. Théorie de la fonction lumineuse.

La fonction photogénique, chez les bactéries lumineuses de même que chez d'autres espèces lumineuses dans le monde organique tout entier, est liée à la matière vivante. Jamais on n'a réussi à isoler quelque élément lumineux ou quelque matière photogène pouvant devenir lumineuse en dehors des cellules

vivantes ¹⁾. Même l'existence de quelque corps particulier, qui peut-être ne pourrait être enlevé aux cellules vivantes, mais auquel devrait pourtant être rapportés les phénomènes de la luminosité, n'est rendue probable par aucune expérience.

A mon avis, la fonction lumineuse est inhérente aux molécules vivantes, de même que l'est la fonction fermentative. Pour la fermentation alcoolique aussi on a souvent admis, à l'exemple de Liebig, et après que la signification des enzymes eut été plus généralement reconnue, que ce phénomène devait être déterminé par quelque matière spécifique, qui à la vérité ne pouvait être séparée de la cellule de levûre, mais qui pourtant dédoublerait le sucre en alcool et en acide carbonique, tout comme la diastase transforme l'amidon en maltose et en dextrine. Si je ne me trompe, M. Hoppe-Seyler est encore aujourd'hui le partisan de cette hypothèse. Mais de plus en plus on en reconnaît la stérilité, et depuis les recherches de Pasteur elle commence à être entièrement abandonnée.

Pour en revenir à la fonction lumineuse, à différentes reprises on a essayé de prouver l'existence d'une matière photogène spécifique; ordinairement, il a été supposé que l'oxydation de cette matière devait être la cause prochaine du dégagement de lumière. On croyait être fondé à émettre cette supposition d'après les expériences de Macaire ²⁾ et de Matteucci ³⁾ sur les organes lumineux des vers luisants. M. Phipson ⁴⁾ donna à l'idée une forme plus concrète, en imaginant, pour la matière photogène hypothétique du *Raja*,

¹⁾ Le mucus lumineux découvert par Spallanzani, et au moyen duquel certaines méduses de la Méditerranée peuvent rendre phosphorescente l'eau qui les entoure, est du protoplasma vivant, expulsé de cellules des organes lumineux, ouvertes par rupture.

²⁾ Gilbert, *Ann. d. Physik*, Bd. 70, p. 265, 1882.

³⁾ *Leçons sur les phénomènes des corps vivants*. Ed. franç., p. 145, 1847.

⁴⁾ *Sur la matière phosphorescente de la raie*, dans *Compt. rend.*, T. 51, p. 544, 1860. *Sur la noctilucine*, *Ibid.*, T. 75, p. 547, 1872.

le nom de „noctilucine”; mais ses considérations et observations ne prouvent pas que la matière vivante doive être exclue comme support de la fonction lumineuse.

L'existence d'un principe phosphorescent particulier acquit plus de probabilité par les observations de M. Radziszewsky ¹⁾. Celui-ci découvrit le pouvoir lumineux intense développé par la lophine, lorsque ce corps, dissous dans l'alcool amylique, est versé sur l'hydrate de potasse solide. Il se forme alors un liquide qui, en s'oxydant lentement à la température ordinaire, dégage autant de lumière que des cultures modérément brillantes de *Photobacterium indicum* (donc, un peu moins que le *Ph. phosphorescens*), et qui donne un spectre continu de lumière jaune et verte, analogue, quoique non identique, au spectre de *Ph. indicum* ²⁾. Mais le rapport à la

1) Ueber das Leuchten des Lophins. dans *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, Bd. 10, p. 70, 1877.

2) M. le professeur F. Ludwig. de Greiz. a eu la bonté de me communiquer ce qui suit sur la lumière de trois espèces de bactéries lumineuses. que je lui avais envoyées: „Das Spectrum des *Photobacteriumlichtes* schwankt übrigens nicht unwesentlich nach dem Substrate. So ist das Licht auf Schweinefleisch im Vergleich zu dem blaugrünen Gelatinelicht weiss bei *Ph. phosphorescens*. Der Anfang des Spectrums liegt denn auch bei dem Gelatinelicht nicht bei *D* sondern etwas bei *Eb*, wie mir auch jetzt ein directer Vergleich bestätigt. *Ph. Fischeri* und *Ph. Pflügeri* einerseits, *Ph. phosphorescens* anderseits konnte ich leicht durch ein hell orange gefärbtes und ein blaues Glas unterscheiden, indem dort das Licht besser durch das orangegefärbte, hier besser durch das blaue Glas ging.”

Le fait, que la couleur de la lumière dépend de la nature de l'aliment, est évidemment en contradiction avec la théorie d'une matière phosphorescente spécifique.

Au reste, le résultat le plus remarquable des nombreuses recherches. disséminées dans quantité de publications, est que le maximum de lumière du spectre lumineux organique se trouve près de la raie *b* du vert ($\lambda = 528,26$), avec laquelle, pour le *Pyrophorus noctilucus*, selon M. Dubois, il coïncide exactement. Or, en ce point se trouve précisément aussi la plus grande intensité du spectre solaire (Charpentier, *Compt. rend.*, 1885, p. 182). et c'est pour cette lumière que notre organe visuel a le plus de sensibilité.

température est ici tout autre. Le *Photobacterium indicum*, cultivé dans la gélatine de poisson peptonisée, cesse subitement de dégager de la lumière quand la température monte à 40° C, pour recommencer dès qu'elle s'abaisse au-dessous de ce point; en d'autres termes, sa luminosité est une action physiologique par excellence. Le pouvoir lumineux de la dissolution de lophine, au contraire, croît d'une manière continue avec la température, certainement jusqu'à 60° d'après mes propres expériences, et à cette température il ne présente aucun indice d'affaiblissement subit, mais produit naturellement l'impression d'un processus chimique ordinaire. M. Radziszewsky a cherché, par beaucoup d'autres exemples, à prouver qu'entre la lumière de la phosphorescence organique et celle de la phosphorescence chimique il y aurait réellement une très grande analogie; il remarque ¹⁾, entre autres, que le protagon dissous dans le toluol donne à 45°, en présence de l'oxygène libre, une forte lumière verte avec la choline, et en citant ce fait il pense évidemment à la lécithine, universellement répandue comme élément du protoplasma vivant. En répétant une grande partie des expériences de M. Radziszewsky, je n'ai pas toujours trouvé les résultats qu'il indique; c'est ainsi, par exemple, que je n'ai pu observer le moindre phénomène lumineux en versant de l'huile d'amandes amères sur de l'hydrate de baryte.

M. Dubois, dans ses études sur la lumière des Pholades ²⁾, est arrivé à une conclusion semblable à celle de M. Radziszewsky. Il parle d'un élément cristallisable des cellules lumineuses, auquel il donne le nom de luciférine, et d'un enzyme, la luciférase, qui, en contact avec cet élément, déterminerait la production de lumière. Mais, lors de ses belles et nombreuses

¹⁾ *Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper*, dans: *Liebig's Annalen*, Bd. 203, p. 305, 1880.

²⁾ *Comptes rendus*, T. 105, p. 690, 1887.

recherches sur le *Pyrophorus noctilucus* ¹⁾, l'auteur n'a pas été conduit à admettre une hypothèse de ce genre. Dans ce Mémoire, il arrive toutefois à la conclusion que le dégagement de lumière, dans les organes lumineux du *Pyrophorus*, peut avoir lieu sans le contact de l'oxygène libre. Si tel était réellement le cas, je me croirais obligé de renoncer à l'idée que la lumière est liée à l'état vivant du protoplasma. Mais je n'ai pu me convaincre que les expériences décrites par M. Dubois prouvent l'exactitude de son hypothèse peu vraisemblable. Il tire sa conclusion du fait que des organes lumineux desséchés, qui avaient été placés dans un tube de verre où le vide avait été pratiqué, recommencèrent subitement à dégager de la lumière au moment où l'on introduisit dans le tube de l'eau contenant de l'air, et continuèrent cette émission pendant 40 minutes. A mon avis, il était resté ici, dans les organes mêmes, une quantité suffisante d'oxygène. Les bactéries lumineuses présenteraient très certainement le même phénomène ²⁾, bien qu'il soit facile de démontrer, par d'autres expériences, que l'oxygène libre est une condition nécessaire de la phosphorescence de ces organismes. Mais cet oxygène libre peut se trouver accumulé en certaine quantité dans la substance des bactéries, retenu par un lien lâche, quoique pourtant assez ferme pour ne pas lui permettre de s'échapper dans le vide, et je ne doute pas qu'il ne doive en être de même pour les cellules lumineuses du *Pyrophorus*. Il est assez remarquable que M. de Quatrefages aussi, dans son Mémoire sur le *Noctiluca miliaris* ³⁾, était arrivé à la conclusion que la fonction lumineuse, due à

¹⁾ Les *Elatérides lumineux*, dans: *Bull. d. la Soc. Zool. de France*, T. 11, p. 1. 1886.

²⁾ Le *Photobacterium phosphorescens* peut être conservé à l'état sec pendant environ $\frac{1}{4}$ d'heure, mais alors il meurt. Les *Ph. indicum* et *luminosum* meurent aussitôt qu'ils se dessèchent.

³⁾ Mémoire sur la phosphorescence de quelques invertébrés marins, dans *Ann. d. sc. nat., Zool.* 3^e Sér. T. 14, p. 326, § 10, 1850.

une combustion lente chez les animaux terrestres, ne l'est pas chez le *Noctiluca*, parce que ses expériences lui avaient appris que le dégagement de lumière se continue longtemps dans l'acide carbonique pur. Mais cela est également le cas pour les bactéries lumineuses et prouve seulement combien est minime la dépense d'oxygène impliquée dans la phosphorescence. M. de Quatrefages paraît d'ailleurs, lui aussi, admettre chez le *Noctiluca* l'existence d'une matière photogénique particulière.

En parcourant les nombreux écrits relatifs à ce sujet, et sur lesquels je ne m'étendrai pas davantage, je n'ai trouvé qu'une seule observation paraissant, au premier abord, en contradiction avec la théorie qui regarde la fonction lumineuse comme liée à l'état vivant du protoplasma. Cette observation est due à M. Owsjannikow ¹⁾. Il dit que les organes photogènes du *Lampyrus noctiluca* peuvent, dans l'acide chromique, l'acide osmique et l'alcool étendus, continuer pendant plus de 70 heures à émettre de la lumière. Mais il ne mentionne pas le degré de dilution de ces liquides, de sorte que, à mon avis, ce fait lui-même ne prouve nullement que les organes en question fussent morts, mais autorise seulement à croire que les forces vitales peuvent être attachées avec une extrême ténacité à la matière vivante des cellules lumineuses.

De tout ce qui précède, on doit finalement conclure, semble-t-il, que pas une seule preuve décisive n'a été donnée à l'appui de l'opinion qui fait dépendre la fonction lumineuse d'un produit de sécrétion particulier ou de quelque composé chimique ordinaire. Il ne reste donc pas d'autre alternative que d'y voir une fonction physiologique spécifique, analogue à la fonction fermentative, au pouvoir réducteur, à la contractilité,

¹⁾ Zur Kenntniss der Leuchtorgane von *Lampyrus noctiluca*, dans *Mém. de St Pétersbourg*, 7^e sér., T. II, p. 1, 1868.

à l'irritabilité, et ne pouvant être étudiée avec fruit que si on l'envisage de la sorte.

C'est à la même conclusion qu'était déjà arrivé M. Pflüger, il y a une quinzaine d'années ¹⁾. Ce savant fut le premier qui soumit les bactéries lumineuses à une étude physiologique scientifique, et ce qu'il dit, relativement au point en question, mérite d'être répété; voici ses paroles: „Da somit die Reizbarkeit bewiesen ist, so ist gezeigt, dass die leuchtende Substanz lebende Materie ist. Denn die Reizbarkeit ist die erste und wichtigste Function der lebendigen Materie" (p. 285). Les expériences de M. Pflüger mettent aussi hors de doute, en ce qui concerne les bactéries lumineuses du poisson phosphorescent, la nécessité de l'oxygène libre pour la fonction photogénique, et il est ainsi conduit à cette vue générale: „Der Lebensprocess ist die intramoleculare Wärme höchst zersetzbarer, wesentlich unter Bildung von Kohlensäure und Wasser und amidartigen Körpern sich spaltender im Zellsubstanz gebildeter Eiweissmoleculë, welche sich fortwährend regeneriren und auch durch Polymerisirung wachsen".

Sans vouloir souscrire complètement au second de ces deux passages, il me semble pourtant que M. Pflüger, dans les lignes citées, a indiqué avec justesse le rapport entre la respiration, la fonction lumineuse et la vie.

D'après mes observations sur les bactéries lumineuses, je crois, ainsi qu'il a déjà été dit à plusieurs reprises, pouvoir faire un pas de plus en ce qui concerne la définition exacte de la fonction photogénique. Tout ce que nous savons jusqu'ici, à ce sujet, est conforme ou conduit nécessairement à la conclusion que le dégagement de lumière accompagne la transformation des peptones de l'aliment en matière organisée, vivante. Cela a toujours lieu sous l'influence de l'oxygène

¹⁾ *Die Phosphorescenz der lebenden Organismen und ihre Bedeutung für die Principien der Respiration*, dans *Pflüger's Archiv*, Bd. 10, p. 275, 1875.

libre, avec le concours d'une source particulière de carbone pour les bactéries à peptone-carbone, sans un pareil concours pour les bactéries à peptone.

A la question, pourquoi les organismes dont la nutrition est à base de peptone ne sont pas *tous* lumineux, on doit répondre, je crois, que la matière vivante des différentes espèces doit présenter des différences chimiques, parce que de celles-ci précisément dépend la différence des espèces, et qu'il n'est pas à présumer que les états de mouvement des molécules, lors de la transformation des mêmes matières initiales en corps spécifiquement différents, soient identiques. Dans le cas seulement où ces matières prennent part à la constitution d'un organisme photogène, leurs états de mouvement devraient être tels qu'il en résulte un dégagement de lumière.

Cette interprétation donne lieu à deux difficultés. D'abord, celle-ci : Dans les organes photogènes des Vers luisants et des Pyrophores l'émission de lumière est accompagnée de la mort de cellules ou de protoplasma, avec formation d'une grande quantité de sphéro-cristaux d'urate d'ammoniaque (suivant Kölliker) ou de guanine (suivant R. Dubois). A cela, j'oppose le fait que dans ces organes il s'opère simultanément, dans les cellules lumineuses elles-mêmes ou dans une couche plus extérieure, une régénération de cellules, soit par division, comme chez *Pyrophorus*, où la „couche photogène” et la „couche excrétoire” comptent toutes les deux plusieurs cellules dans leur épaisseur, soit par rénovation du protoplasma actif, comme chez *Lampyrus*, où la „couche photogène” et la „couche excrétoire” n'ont chacune que l'épaisseur d'une seule cellule; or, il est très probable qu'ici, tout comme chez les bactéries lumineuses, le dégagement de lumière est lié à l'accroissement, plutôt qu'à la mort. L'excrétion extrêmement forte, qui accompagne la phosphorescence, prouverait seulement que la constitution chimique des organes photogènes, aux dépens de l'aliment, n'est pas atteinte par la même voie que la constitution analogue (mais naturellement non iden-

tique) des autres cellules du corps, dont la formation paraît entraîner des excrétions moins intenses ¹⁾. Mais précisément cette différence de voie serait aussi la cause pour laquelle un dégagement de lumière se produit dans l'un des cas, tandis qu'on n'en observe pas dans l'autre.

Une seconde difficulté paraît résider dans la „lumière fulgurale” que certains animaux, surtout des animaux marins, peuvent émettre comme moyen de défense, propre à effrayer leurs ennemis. Cette lumière se trouve sous l'influence de stimulants nerveux, et elle dépend assez vraisemblablement de la mise en liberté subite d'une réserve d'oxygène, maintenue par la force nerveuse dans des liens qui peuvent être rompus brusquement. Notre théorie exige la présence de peptones, prêtes à passer tout à coup, conjointement avec l'oxygène, à l'état organisé de protoplasma vivant. Peut-être sera-t-on tenté d'attribuer un semblable phénomène plutôt à la décomposition qu'à la formation de matière vivante. Pourtant, il y a des faits qui, même en ce cas, semblent plaider en faveur de l'opinion ici défendue, par exemple les périodes de repos nécessaires pour rendre possible la répétition de l'acte dont il s'agit. On peut admettre, il est vrai, que ces périodes sont destinées à donner aux produits de sécrétion, engendrés lors de l'émission de la lumière fulgurale, le temps d'être évacués, d'où résulterait la suppression de la cause de fatigue; moi-même, je crois que telle est en partie la signification de cette périodicité, mais seulement en partie, car je regard les temps de repos comme tout aussi indispensables pour rendre possible l'apport des peptones réagissantes. Quoi qu'il en soit, c'est maintenant un fait bien établi que, chez les bactéries lumineuses, le dégagement de lumière est lié à la consommation

¹⁾ Que la différence entre les divers organes d'un seul et même organisme, aussi bien que la différence entre les différentes espèces d'organismes, doive dépendre d'une différence dans la composition du protoplasma constituant, c'est ce dont on ne saurait raisonnablement douter.

de peptones, et chez ces organismes toutes les expériences sont beaucoup plus claires et laissent beaucoup moins de place au doute que chez les êtres supérieurs.

Je ne puis toutefois abandonner la question de la fatigue sans avoir rappelé l'intéressante découverte de M. de Quatrefages (*l. c.*, voir p. 424), relative à la lumière du *Noctiluca miliaris*. Cet infusoire peut émettre deux sortes de lumière, à savoir, de la „lumière physiologique” et de la „lumière pathologique”. La première s’observe en cas de vie normale énergique, la seconde sous l’action d’influences nuisibles qui amèneront bientôt la mort, par exemple dans des petits fragments de la couche tégumentaire avant le dépérissement complet. M. de Quatrefages a trouvé que des animaux en bon état et émettant une forte lumière, examinés à un grossissement de 100 à 120 diamètres, ne sont pas uniformément lumineux sur toute leur surface, mais en quelque sorte parsemés de petits champs lumineux, qui peuvent être comparés chacun à un amas d’étoiles, vu qu’ils sont composés d’un très grand nombre de points excessivement fins. Lorsque, au contraire, ces animaux étaient à l’état pathologique, leur couche cutanée tout entière brillait d’un éclat uniforme. M. de Quatrefages ne mentionne pas si les taches lumineuses de l’état normal occupent des places fixes; je présume que tel ne sera pas le cas. Il nous apprend bien que chaque tache correspond à une trabécule protoplasmatiche, qui, venant de l’intérieur, s’applique contre la couche cutanée; mais il laisse intacte la question de savoir si la situation de ces trabécules est constante, et je doute qu’elle le soit. En tout cas, la poutrelle protoplasmatiche a une influence déterminée et est évidemment le moyen d’empêcher la production de lumière pathologique. Cette influence se laisse tout aussi bien expliquer en admettant que les trabécules évacuent les produits de sécrétion formés lors de l’exercice de la fonction photogénique, que par l’hypothèse qu’elles amènent la matière nécessaire au dégagement lumineux. En cas de lumière pathologique, le lien qui retenait

localement fixé l'oxygène libre doit avoir été rompu, et les peptones disponibles, avec ou sans le concours d'amides ou d'autres combinaisons du carbone, peuvent se transformer en matière vivante, aussi longtemps que la réserve n'en est pas épuisée, c'est-à-dire, jusqu'au moment de la mort.

Chez les bactéries lumineuses indiennes j'ai observé, dans les derniers temps, des phénomènes qui indiquent, tout comme chez le *Noctiluca*, l'existence de lumière „physiologique” et de lumière „pathologique”; mais je ne veux pas, en ce moment, entrer dans le détail de ces observations.

10. La lumière des bactéries possède-t-elle quelque signification biologique?

La question, si dans la lutte pour l'existence les bactéries lumineuses tirent profit de leur faculté photogénique, doit, à ce que je crois, recevoir une réponse négative. S'il se trouvait que des animaux marins supérieurs fussent phosphorescents par symbiose avec des bactéries lumineuses, le jugement devrait être autre; mais cela n'a encore été démontré dans aucun cas. M. le professeur Dubois a bien communiqué avoir isolé de *Pholades* lumineuses des bactéries lumineuses, le *Bacillus Pholas* ¹⁾, mais plus tard il a déclaré être néanmoins convaincu de l'existence, chez ces animaux, d'un organe photogène spécial. En outre, d'après les microphotographies du *Bacillus Pholas* qu'il a eu la bonté de m'envoyer, je tiens cet organisme pour identique avec mon *Photobacterium luminosum*. M. le professeur Hoffmann, de Leiden, a également eu l'obligeance de me céder une grande quantité d'Actinies et de *Pholades* vivantes, qui, toutefois, me parvinrent à l'état non lumineux. L'examen microscopique et bactériologique des tissus m'apprit que ceux-ci ne contenaient pas de bactéries. A la vérité, le mucus du siphon de *Pholas dactylus* et de

¹⁾ *Comptes rendus*, T. 107, p. 502, 1888.

Ph. carinatus était riche en bactéries ¹⁾, semblables ou identiques à l'état non lumineux du *Photobacterium luminosum* ; mais, des cellules de ce que je crus devoir considérer comme l'organe photogène, il ne sortit pas de bactéries.

M. le Dr. Wijsman, ayant très adroitement retiré, de l'eau de mer phosphorescente de la plage de Scheveningen, un Dinoflagellé fortement lumineux, qui fut déterminé comme *Ptychodiscus Noctiluca* Stein, l'a broyé dans de la gélatine de poisson peptonisée. Aucune bactérie lumineuse n'en est provenue. Moi-même, j'ai recueilli à Scheveningen deux espèces lumineuses de *Sertularia* et une d'*Obelaria*, et, après les avoir bien lavées dans l'eau de mer, puis divisées dans de l'eau de mer stérilisée, j'ai versé celle-ci sur de la gélatine de poisson : cette opération aussi n'a donné que quelques colonies de bactéries non lumineuses. En examinant au microscope le cordon médullaire central de ces animaux, je trouvai des cellules allongées spéciales, qu'à l'origine je pris pour des bactéries ; mais maintenant je ne crois plus que telle soit leur nature. Au reste, je sens parfaitement que tous ces résultats négatifs prouvent peu de chose pour l'opinion que des microbes ne peuvent *pas* être la cause du phénomène de la phosphorescence des animaux ; peut-être, en effet, — ainsi pourrait-on raisonner, — les microbes perdent-ils dans le corps des animaux leur faculté de se multiplier franchement en dehors de ce milieu ²⁾. Mais, quand même cela serait vrai, il n'en

¹⁾ Et en spermatozoïdes.

²⁾ Ce raisonnement est fondé sur l'observation suivante. Les Zoochlorelles (*Zoochlorella conductrix* Brandt) de l'*Hydra viridis* sont sans nul doute des algues ayant pénétré du dehors dans le corps de ces animaux, et appartenant au genre nouveau *Chlorella*, dont je possède, de puis environ un an, une espèce en cultures sur gélatine, qui croît assez promptement. Les Zoochlorelles elles-mêmes, ne peuvent être cultivées sur gélatine et dans des liquides qu'avec la plus grande difficulté, parce qu'elles cessent temporairement de se diviser quand elles ne sont plus en contact avec le protoplasma vivant des cellules animales. J'ai trouvé la même chose

résulterait pas la réfutation de l'opinion que je cherche à faire prévaloir. En effet, si les bactéries, une fois intruses, sont déchues du pouvoir de vivre en dehors de l'animal, la possibilité cesse que les microbes de la mer et du rivage proviennent de ces animaux phosphorescents. Songer à une action sélective, exercée par les animaux lumineux sur les bactéries lumineuses, me paraîtrait donc absurde.

Le mucus lumineux dont il a été question plus haut (p. 421), et que beaucoup d'animaux marins, notamment quelques Annélides et Méduses phosphorescentes, répandent dans l'eau à l'approche d'un danger, consiste en cellules urticantes et en protoplasma vivant expulsé des cellules lumineuses. Spallanzani ¹⁾ en dit déjà qu'il irrite comme l'ortie, et si fortement que la sensation de brûlure sur la langue persiste tout un jour; il a vu aussi que ce mucus peut rester lumineux quelque temps dans l'eau de mer, l'urine ou le lait, mais qu'ensuite il s'éteint, — évidemment parce que la vie s'en retire. Dans ce cas non plus, on ne peut donc penser à des bactéries lumineuses.

Je ne dois pas omettre, toutefois, de citer encore une observation qui m'est propre, et qui s'accorde avec celle faite par M. Dubois sur le *Pholas*.

Lorsque, au mois d'août 1888, j'eus isolé du sable marin le *Photobacterium luminosum*, je remarquai que certaines méduses phosphorescentes, rejetées en abondance sur la plage pendant les chaudes soirées d'été, et que je rapporte au *Phialidium variable*, laissaient, après avoir été broyées sur le sable, un mucus brillant d'une vive lumière, dont l'intensité répondait

pour les Zoochlorelles du *Paramaecium Bursaria* et du *Stentor polymorphus*. Le *Zoochlorella parasitica* Brandt. du *Spongia fluviatilis*, ne se laissait même jusqu'ici point du tout élever en culture libre.

¹⁾ *Viaggi alle due Sicilie e in alcune parte dell' Apennino*, Chap. 27. Je cite d'après Ehrenberg, *Das Leuchten des Meeres*, dans *Abh. Berl. Akad.*, 17 avril 1834, p. 44.

entièrement à celle de mes cultures de *Ph. luminosum*. J'emportai alors, après les avoir soigneusement lavés dans l'eau de mer, quelques-uns de ces animaux, pour les examiner de la manière ci-dessus décrite. De l'un d'eux est provenue une abondante culture pure de *Ph. luminosum*. On ne saurait nier que l'animal a été en contact avec l'eau de mer et avec le sable de mer, qui tous les deux contiennent le *Ph. luminosum*; mais il en est de même des autres animaux lumineux, ci-dessus nommés. Provisoirement, je me borne à conclure de cette observation que la substance du corps de la méduse doit être un excellent aliment pour cette bactérie lumineuse, fait qui certes n'est pas dépourvu d'intérêt; toutefois, l'extrait ordinaire de poisson, convenablement préparé, possède cette même qualité, de sorte qu'il ne semble pas qu'on doive y attacher quelque signification biologique particulière.

Reste encore une autre question. Les animaux marins morts, qui deviennent phosphorescents sur le bord de la mer, seraient-ils peut-être un moyen de dissémination pour les bactéries lumineuses?

Sans hésiter, on peut répondre négativement. Les courants de la mer seront certes bien suffisants pour assurer la dispersion: le long de la mer du Nord, la vague et le sable de l'estran sont, — tel était du moins le cas en 1888, — chargés d'une véritable culture de ces bactéries lumineuses. Il ne saurait être question, non plus, de dissémination par les oiseaux: les bactéries lumineuses ne résistent pas à la dessiccation, ce qui exclut la dispersion par transport d'objets lumineux; et encore beaucoup moins supportent-elles l'action de sucs digestifs acides, d'où résulte aussi l'impossibilité de la dispersion par les excréments des oiseaux.

Personne ne peut dire quelles découvertes l'avenir nous réserve en ce qui concerne la vie dans les abîmes de l'océan; c'est seulement dans les derniers temps que l'on a commencé à faire quelques recherches à ce sujet, et il en ressort que la

profonde obscurité qui règne dans ces régions est éclaircie par les rayons émanant d'innombrables animaux lumineux, dont la biologie est inconnue. Mais, provisoirement, nous n'avons aucune indication permettant de faire intervenir ici les microbes photogènes, de sorte que tout le monde conviendra, je pense, qu'il n'existe pas de motif pour voir dans la lumière des bactéries un phénomène utile à ces organismes. Cette lumière est évidemment la conséquence accidentelle de transformations chimiques, et tout aussi étrangère à la possibilité biologique de la perpétuation des bactéries, que la lumière de la lophine est étrangère à la possibilité chimique de l'existence de cette matière. Cette conclusion est encore corroborée par le fait que le *Photobacterium luminosum* est beaucoup plus facile à obtenir et à conserver à l'état non lumineux que comme bactérie photogène, et que c'est aussi à cet état qu'il existe le plus souvent dans les conditions naturelles. Un développement très actif à basse température (15° C) est seul accompagné de phénomènes lumineux intenses; la vie ralentie par insuffisance de nourriture, et l'accroissement très actif à des températures plus élevées, vont au contraire de concert avec une obscurité complète, et c'est sans doute à ce dernier état que nos bactéries lumineuses se trouveront ordinairement sur les bords de la mer. Par exception, seulement, l'eau de mer offrira les conditions nutritives nécessaires pour la multiplication rapide avec dégagement lumineux énergique. Ce raisonnement ne s'applique pas aussi bien, il est vrai, aux *Photobacterium Pflügeri* et *phosphorescens*, dont le pouvoir lumineux persiste, même quand la vie y est beaucoup moins active; pourtant, lorsque l'aliment carboné est tout à fait insuffisant, sans que pour cela la mort doive s'ensuivre, ce pouvoir disparaît complètement, de sorte que je me figure ces bactéries, elles aussi, passant la plus grande partie de l'année, dans la mer et sur la plage, à l'état obscur.

11. Applications à l'étude des enzymes.

a. Etude des enzymes diastasiques.

Au commencement de ce Mémoire, j'ai noté que le *Ph. phosphorescens* réagit sur la maltose, tandis que le *Ph. Pflügeri* ne le fait pas. Cette propriété peut être utilisée, d'une manière simple, pour la solution de certaines questions physiologiques difficiles à résoudre par la voie chimique ordinaire, à savoir, pour décider si, dans des actions diastasiques, c'est la glucose ou la maltose qui prend naissance comme produit de la transformation. Le mode d'exécution et la valeur d'une semblable expérience ressortiront de ce qui suit ¹⁾.

On prend de l'eau de mer mélangée avec 8 pour cent de gélatine, 1 pour cent de peptone et $\frac{1}{4}$ pour cent d'empois, bien bouillie, de fécule de pomme de terre ; à une première portion de ce mélange on ajoute un excès de *Ph. phosphorescens*, à une seconde, un excès de *Ph. Pflügeri*. Après la coagulation, on obtient des plaques de gélatine uniformément lumineuses, dans lesquelles la fécule reste intacte, le *Ph. phosphorescens* et le *Ph. Pflügeri* ne pouvant utiliser cette matière comme aliment, ni y déterminer quelque transformation, vu qu'ils ne sécrètent pas d'enzymes exerçant des actions diastasiques. Place-t-on toutefois, à la surface des deux plaques de gélatine, différentes préparations contenant de la diastase, celle-ci se diffuse de tout côté dans la gélatine et convertit la fécule en sucre et dextrine. Voici ce qu'on observe alors.

Quand on emploie, comme préparation diastasique, la maltase et la dextrinase de malt, la diastase de pancréas ²⁾, la

1) Comp. Wijsman *l. c.* (voir p.377).

2) Obtenue en mettant dans l'alcool concentré du tissu pancréatique vivant. Il se forme alors une masse blanche, facile à réduire en poudre, et qui est exempte de trypsine, de sorte que sous son influence la gélatine ne fond pas.

ptyaline ¹⁾, la néphrozymase ²⁾, la diastase d'amylobacter ³⁾, la diastase du péricarpe de *Cytisus Laburnum*, du sarrasin germé, des graines germées du *Mirabilis Jalapa*, ou enfin la diastase de maïs, on voit bientôt apparaître, sur le terrain à *Ph. phosphorescens*, des taches fortement lumineuses, auxquelles succèdent des champs d'accroissement. Sur le terrain à *Ph. Pflügeri* les matières diffusées ne donnent pas lieu à de vrais champs de lumière et d'accroissement, mais on observe seulement, aux endroits où les préparations diastasiques touchent directement la gélatine, un faible phénomène d'accroissement et un fort effet lumineux local, dont l'explication a été donnée antérieurement (p. 398).

De ces expériences il résulte que les diastases ci-dessus nommées ne forment pas de glucose par leur action sur la fécule. Il me paraît douteux, toutefois, que dans tous ces cas la maltose soit la seule matière photogène produite; je crois plutôt que dans des cas déterminés il se forme encore un autre sucre, qui est photogène avec le *Ph. phosphorescens* sans l'être avec le *Ph. Pflügeri*, et qui occupe peut-être une place intermédiaire entre la maltose et la maltodextrine, dépourvue du pouvoir photogénique.

b. Etude des enzymes inversifs.

Une seconde série d'applications, auxquelles les bactéries lumineuses peuvent se prêter, est relative à l'examen des produits d'inversion que le sucre fournit sous l'influence des enzymes inversifs, sécrétés par des levûres ou par d'autres microbes. Un exemple éclaircira ma pensée.

1) Obtenue en agitant de la salive avec du chloroforme. Les cellules et le mucus se déposent avec une partie du chloroforme. Le liquide surnageant est une dissolution de ptyaline dans l'eau chloroformée, et peut être conservé indéfiniment dans un flacon bouché.

2) Obtenue en précipitant l'urine par l'alcool.

3) Obtenue en précipitant par l'alcool le produit d'une fermentation normale d'alcool butylique, déterminée par le *Bacillus Amylobacter*.

Au mélange eau de mer-gélatine-peptone on ajoute un excès de *Ph. phosphorescens*. Peu de temps après la coagulation, la couche de gélatine cesse d'émettre de la lumière, par suite du défaut de combinaisons carbonées assimilables. On y laisse alors se former des champs de diffusion de sucre de canne, de raffinose et de sucre de lait, corps dont aucun n'est décomposé par les bactéries lumineuses et ne donne par conséquent lieu à des phénomènes lumineux locaux. Trace-t-on toutefois dans ces champs de diffusion des lignes de microbes inversifs, ou dépose-t-on à leur surface de petites quantités de l'invertine sécrétée par ces microbes, les sucres susdits sont transformés en ces endroits en sucre inverti, qui, comme l'expérience l'apprend, est un excellent aliment photogène pour les bactéries lumineuses ordinaires. Dans le cas en question, où l'on dispose de champs de diffusion formés par la raffinose, le sucre de lait et le sucre de canne, on peut faire l'expérience suivante, qui n'est pas dépourvue d'intérêt.

Le *Saccharomyces Kefyr*, la levûre contenue dans les grains de kéfir, est en état de faire fermenter le sucre de lait, ce que ne font ni la levûre de bière, *Sacch. cerevisiae*, ni la levûre de vin, *Sacch. ellipsoideus*. Le sucre de canne et la raffinose, toutefois, sont invertis par chacune de ces trois levûres, et par conséquent rendus propres à la fermentation alcoolique. Or, en traçant des lignes de *Saccharomyces cerevisiae*, de *Sacch. Kefyr* et de *Sacch. ellipsoideus* à travers les champs de diffusion des trois sucres sur le terrain à *Ph. phosphorescens*, on peut au bout de quelques jours faire les observations suivantes, qui donnent l'explication des différences, ci-dessus mentionnées, en aptitude à déterminer l'inversion des sucres.

Le *Saccharomyces Kefyr* se trouve sécréter un enzyme, la lactase, par lequel, comme il a été dit, les trois sucres en question sont invertis, c'est à dire il se forme donc des sucres pouvant servir à l'accroissement du *Ph. phosphorescens*. Il en résulte qu'autour des lignes de cette levûre, dans les champs

de diffusion de chacun des trois sucres, on voit apparaître des champs de lumière et d'accroissement de *Ph. phosphorescens*. Je dois toutefois faire remarquer que ces expériences avec le sucre de lait sont très subtiles et que leurs résultats peuvent dépendre de circonstances accessoires, dont jusqu'ici je ne me suis pas encore bien rendu compte ¹⁾.

Quant au *Sacch. cerevisiae*. et au *Sacch. ellipsoideus*, ils produisent un enzyme moins actif, l'invertine ²⁾, qui est bien capable d'invertir le sucre de canne et la raffinose, mais non d'invertir le sucre de lait ³⁾. Cela a pour conséquence qu'autour des lignes de ces deux levûres, dans le champ du sucre de lait, le *Ph. phosphorescens* n'éprouve rien de particulier. Il en est autrement dans les champs de diffusion du sucre de canne et de la raffinose; ces sucres sont transformés par l'invertine, et fournissent du sucre inverti pouvant donner lieu tant à l'accroissement qu'à la luminosité du *Ph. phosphorescens*. Ces dernières observations à l'égard du sucre de canne et du raffinose sont parfaitement simples et décisives.

L'invertine, la lactase et en général tous les enzymes sont précipités de leurs dissolutions par l'alcool ou par d'autres agents, qui ne nous donnent nullement la certitude d'obtenir

1) Dans quelques expériences, en effet, j'ai obtenu des effets de lumière et d'accroissement avec le sucre de lait, sous l'influence du *Saccharomyces ellipsoideus*. Je me suis donc demandé s'il serait possible que parmi les sucres de lait du commerce il se trouve des isomères, qui réagiraient différemment à l'action de l'invertine. Mais, jusqu'ici, cette question est restée sans solution. La possibilité se laisse concevoir aussi que, dans ce que je détermine comme *S. ellipsoideus*, il se rencontre différentes races de levûres.

2) L'invertine de la levûre de bière et celle de la levûre de vin paraissent être identiques.

3) Aussi le lait peut-il facilement être mis en fermentation par la levûre de kéfir, mais non par la levûre de bière, ni par la levûre de la grande industrie, qui est composée de la même espèce que la levûre de vin, à savoir, du *Sacch. ellipsoideus*.

des corps purs, ou, à mieux dire, qui donnent la certitude que toutes sortes d'autres matières, notamment des dextrines, des gommes et des peptones, sont précipitées en même temps que l'enzyme. Pour cette raison, dans les expériences où des enzymes doivent être décelés par des effets d'accroissement ou de lumière, il convient de faire agir les matières renfermant les enzymes non seulement sur une couche de gélatine qui, outre les microbes servant de réactif, contienne la substance destinée à subir la transformation enzymatique, mais aussi sur un terrain semblable dépourvu de la substance à transformer. Par la comparaison des résultats obtenus dans les deux cas, on peut alors ordinairement estimer la part qui revient aux produits de l'action enzymatique. Là encore, toutefois, il y a une chance d'erreur, car il est possible, — et lors de l'examen des préparations diastasiques le cas se présente réellement, — que dans l'enzyme brut il se trouve un élément qui ne devienne actif qu'en présence d'une petite quantité du produit de conversion formé par l'enzyme, et qui échappe donc à l'observation lorsque ce produit de conversion fait défaut. Ainsi, dans la diastase précipitée, qu'elle provienne du malt, de la salive, de l'urine ou du pancréas, il y a une matière, probablement une peptone, qui non seulement peut déterminer avec la maltose un phénomène d'accroissement et de lumière chez le *Ph. phosphorescens*, comme le font, réunies, la peptone du commerce et la maltose, mais qui peut même être assimilée par le *Ph. phosphorescens* conjointement avec la maltodextrine, laquelle devient alors substance photogène. Au reste, les champs de diffusion du corps en question, dans les terrains de gélatine, sont si petits que, en y mettant l'attention nécessaire, on peut facilement se préserver de toute confusion avec d'autres matières. Son influence et sa signification deviennent naturellement beaucoup plus grandes dans les cultures liquides.

d. Étude des enzymes tryptiques.

La trypsine est l'enzyme albuminique du pancréas. Beaucoup d'espèces de bactéries sécrètent un enzyme identique ou très analogue à cette trypsine pancréatique. De ce nombre sont, comme on l'a vu, nos bactéries lumineuses à peptone. A côté de la question de l'identité ou de la diversité de ces enzymes, laquelle doit être résolue par l'examen des produits qui peuvent naître de leur action sur *la même* matière protéinique, il s'en présente une autre, non moins importante, relative à la nature des produits formés par le même enzyme agissant sur des corps albuminoïdes différents. Les bactéries à peptone en général, et les bactéries lumineuses à peptone en particulier, deviendront peut-être un moyen de résoudre ces questions. Pour cela, toutefois, il faudra des connaissances plus exactes que celles acquises jusqu'ici par rapport aux produits de dédoublement des matières albuminoïdes sous l'influence des enzymes, et à l'action de chacun de ces produits sur les fonctions physiologiques des bactéries à peptone.

Selon toute probabilité, la trypsine sécrétée par les bactéries lumineuses est identique à celle du pancréas. Du moins, cela paraît résulter de l'analogie des transformations que l'une et l'autre font subir à l'albumine, à la gélatine et à la caséine, en tant que, de la parité du pouvoir d'accroissement et de phosphorescence chez les bactéries lumineuses indiennes, on peut conclure à l'égalité de nature des matières actives dans ces processus. En ce qui concerne toutefois les enzymes albuminiques sécrétés par le groupe des bacilles du foin ¹⁾, leur identité avec la trypsine du pancréas ne me paraît pas démontrée.

Les expériences peuvent être faites de la manière suivante.

Dans un petit matras se trouve de l'eau de mer contenant

¹⁾ Sous le nom de „bacilles du foin” j'entends ici tous les bacilles qui liquéfient la gélatine et dont les spores peuvent temporairement supporter la température de l'ébullition. Ils appartiennent à différentes espèces.

du phosphate et 3 pour cent de gélatine, le tout stérilisé par ébullition, puis infecté de *Photobacterium indicum*. Après 24 heures de séjour dans un thermostat, à la température de 30°, on observe un peu d'accroissement et de dégagement de lumière; mais l'un et l'autre restent faibles, de sorte que la trypsine sécrétée par le *Ph. indicum* ne forme, aux dépens de la gélatine, que très peu de matières pouvant donner lieu au dégagement de lumière. La perte du pouvoir de coagulation de la gélatine prouve cependant que la sécrétion de trypsine a commencé chez les bactéries. Au bout d'un nouvel intervalle d'une trentaine d'heures, l'intensité lumineuse peut être devenue très grande, parfois aussi grande que possible. Mais alors encore, et même après un temps plus long, l'accroissement reste faible. L'augmentation d'intensité lumineuse démontre toutefois qu'un aliment photogène doit s'être formé aux dépens de la gélatine.

Si maintenant on ajoute dans de semblables matras de culture, avant que les bactéries n'aient complètement peptonisé la gélatine, une très petite quantité de trypsine ¹⁾, et qu'on abandonne le tout pendant 24 heures à une température de 30° C, l'intensité lumineuse se trouve, dans la plupart des matras, élevée au maximum, tandis que, ici encore, l'accroissement demeure très faible. La marche des phénomènes conduit seulement à conclure qu'ils ont été accélérés, de sorte qu'on ne peut songer qu'à une différence de concentration entre la trypsine du pancréas et celle des bactéries, mais non à quelque différence qualitative. J'ai obtenu le même résultat en employant comme aliment de nos bactéries lumineuses, au lieu de gélatine, du blanc d'œuf coagulé par la cuisson dans l'eau de mer. Dans un pareil liquide aussi, le dégagement de

¹⁾ On peut se procurer des préparations très actives en précipitant par l'alcool des extraits faits avec la poudre de pancréas du commerce. Moyennant quelques soins, ces précipités sont faciles à obtenir à l'état stérile.

lumière est d'abord faible, ensuite plus fort, et peut être notablement accru par l'addition de pancréas, c'est-à-dire, par l'augmentation de la proportion de trypsine. Soit avec la trypsine du pancréas, soit avec celle des bactéries, l'optimum de température pour la transformation, ainsi que le degré d'alcalinité le plus favorable, paraît être le même.

Que dans notre expérience la trypsine pancréatique produit l'aliment photogène et plastique aux dépens de la gélatine, et ne contient pas elle-même certains éléments pouvant remplir ces fonctions, c'est ce qui résulte du fait qu'en dissolvant dans l'eau de mer une quantité de trypsine égale à celle employée dans les expériences ci-dessus décrites, et en infectant cette dissolution, préalablement stérilisée, avec le *Ph. indicum*, on n'a pas obtenu trace de lumière ou d'accroissement.

Fig.3.

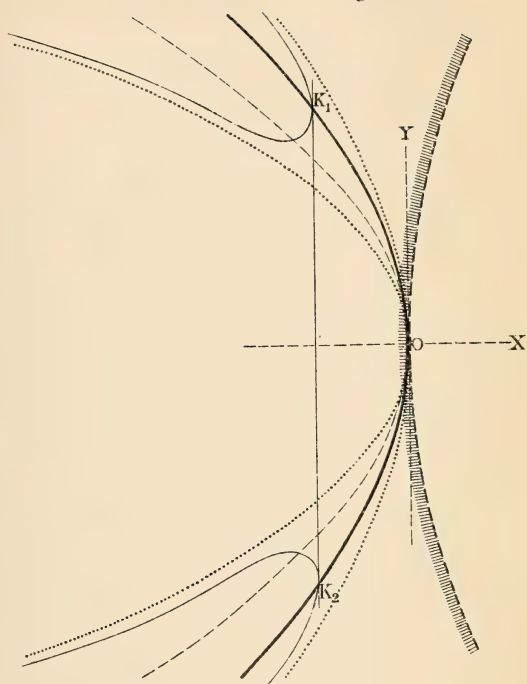


Fig.6.

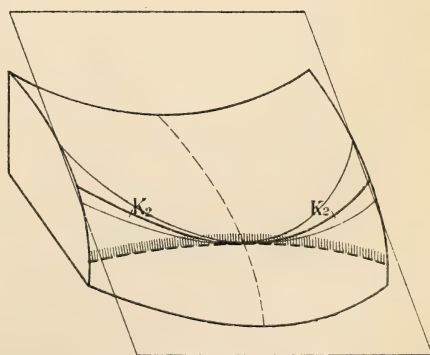
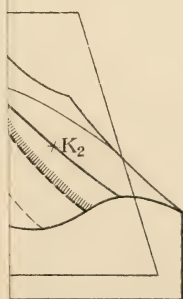


Fig.1.

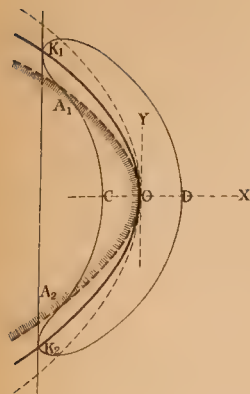


Fig.2.

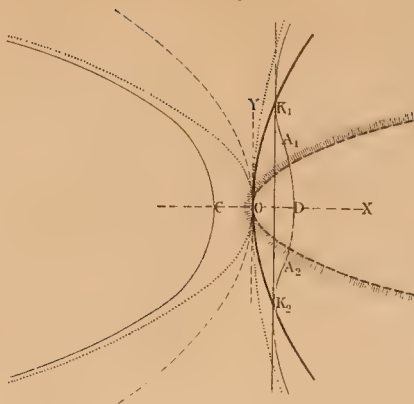


Fig.3.



Fig.4.

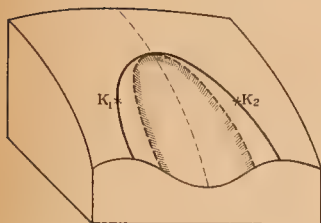


Fig.5.

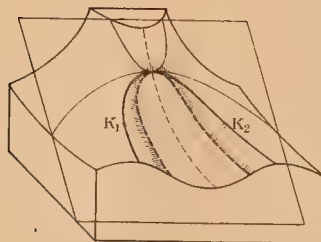
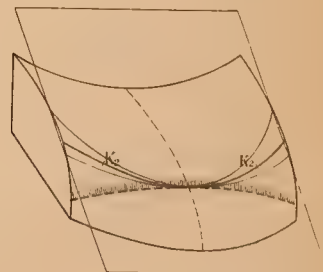
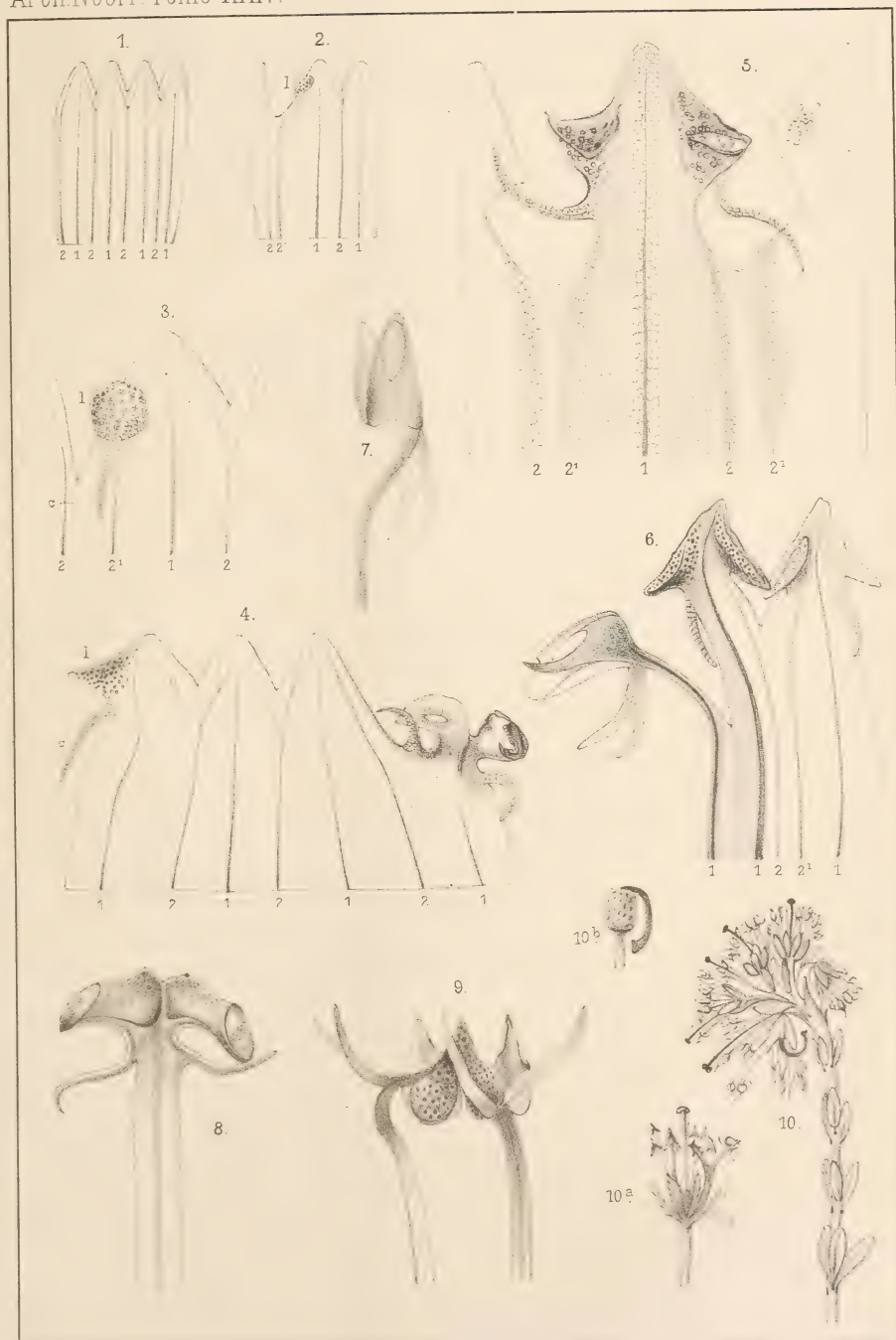


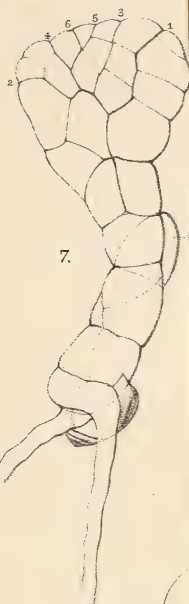
Fig.6.



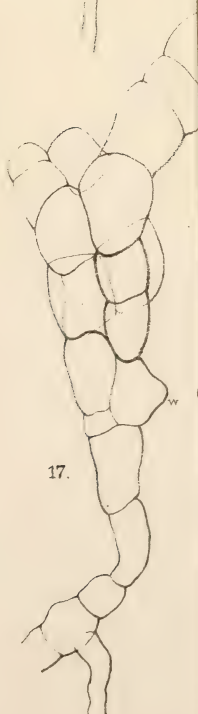


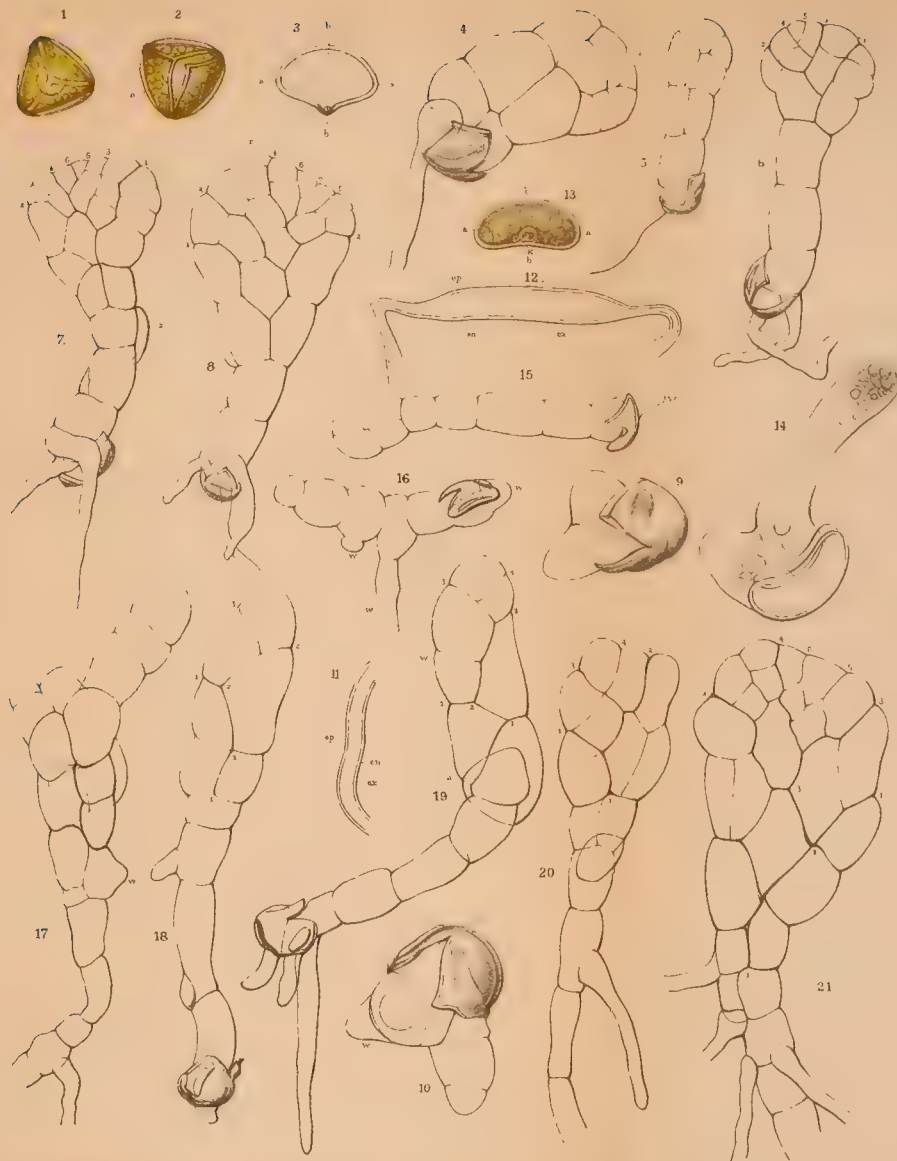


1.



7.

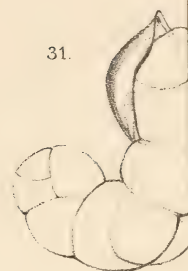




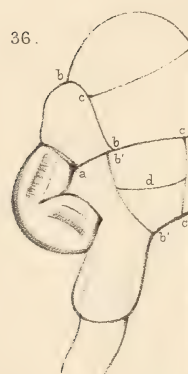
22.



31.

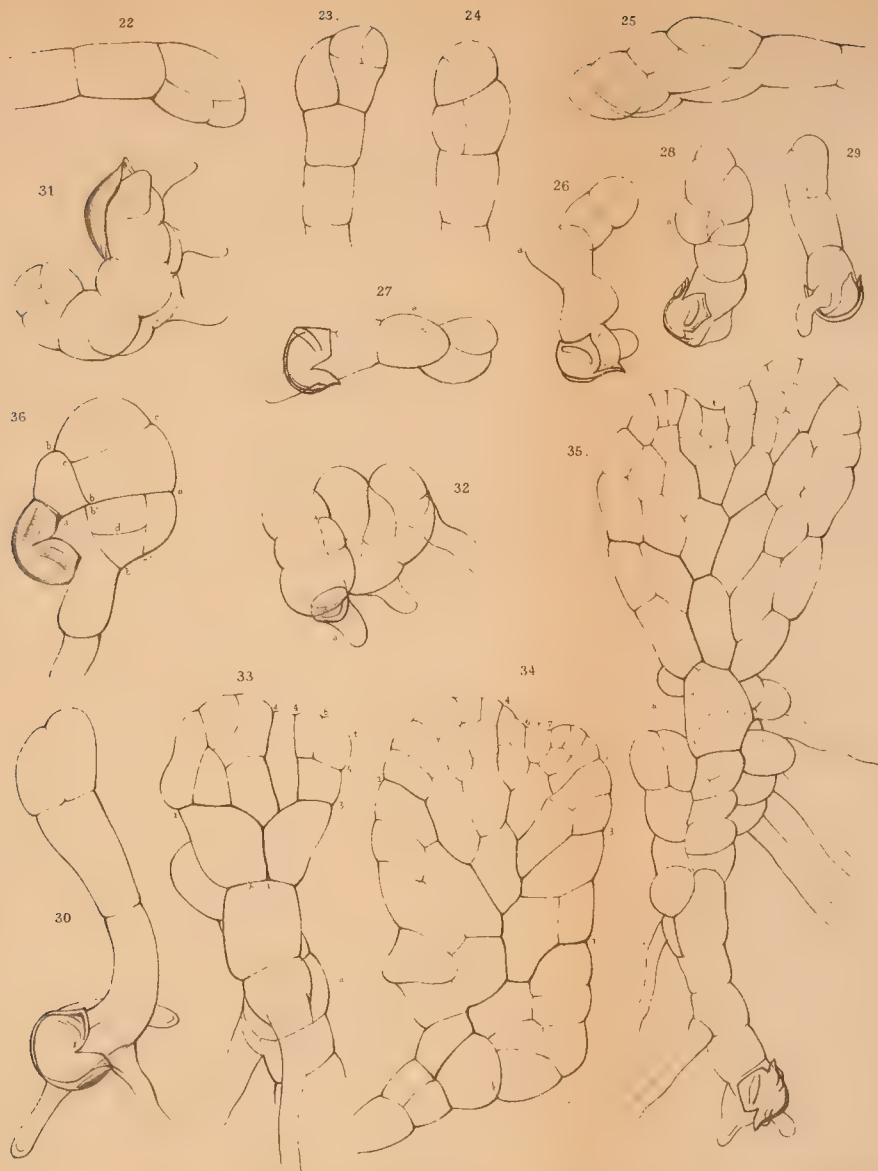


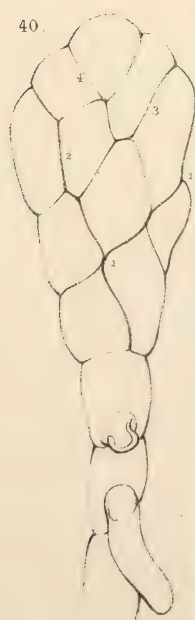
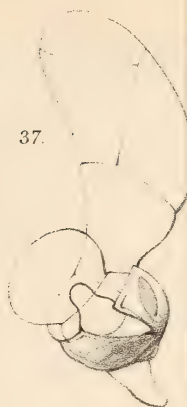
36.

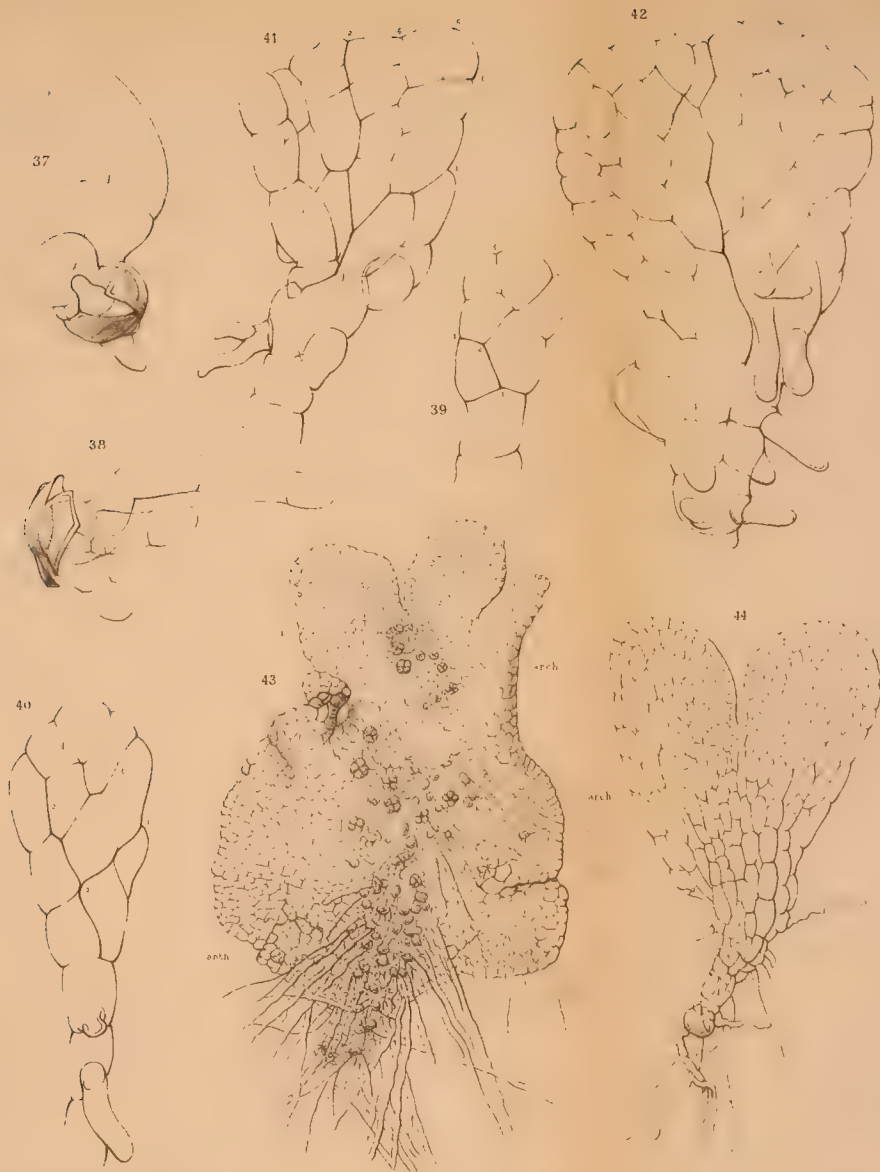


30.

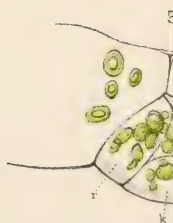
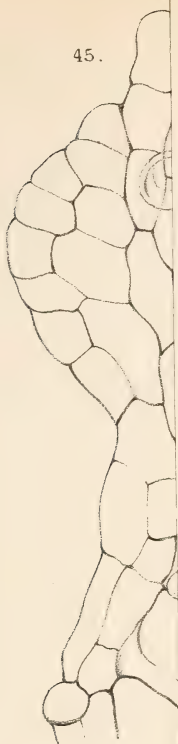




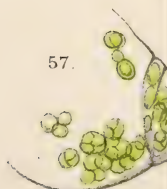


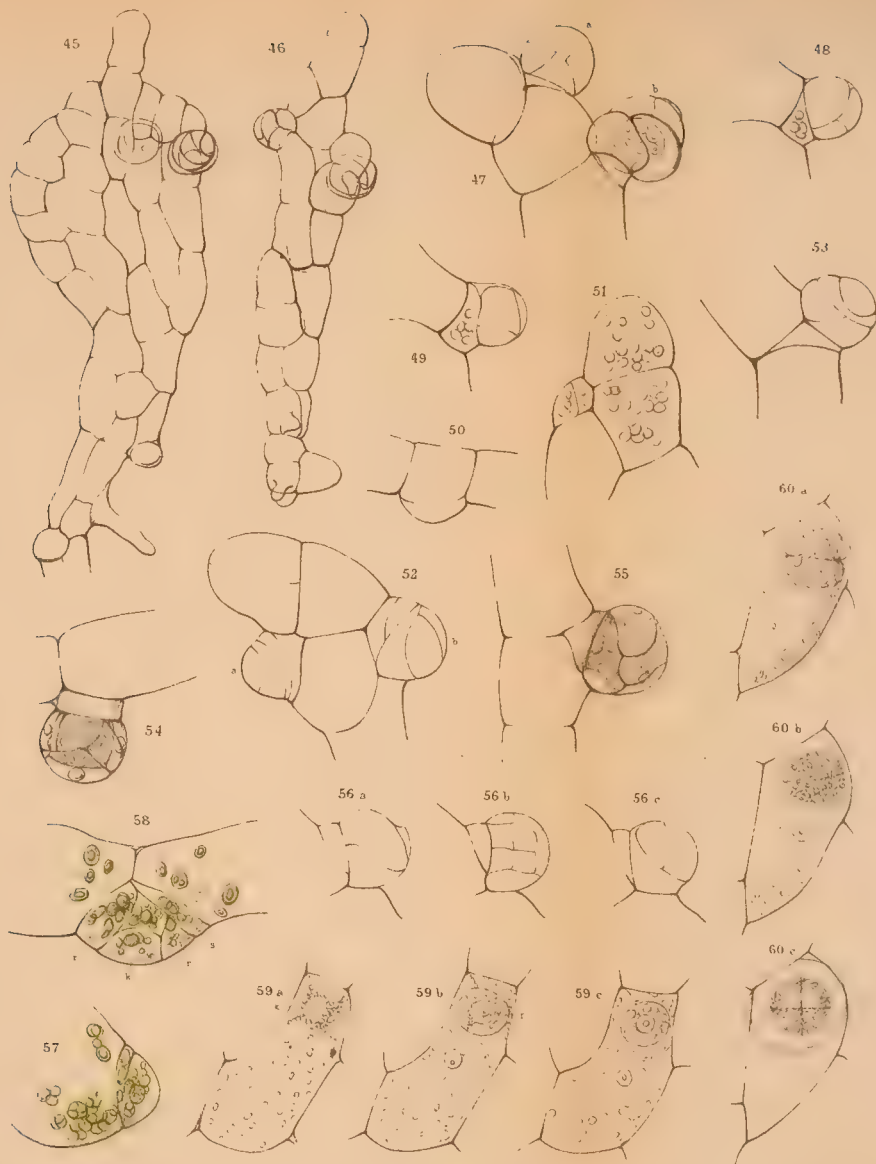


45.



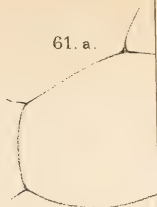
57.



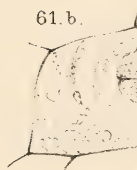




61. a.



61. b.



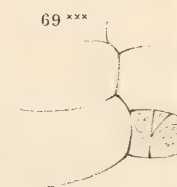
6



69^{xx}



69^{xxx}



b



a



c



d



f

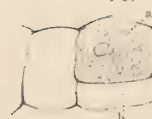


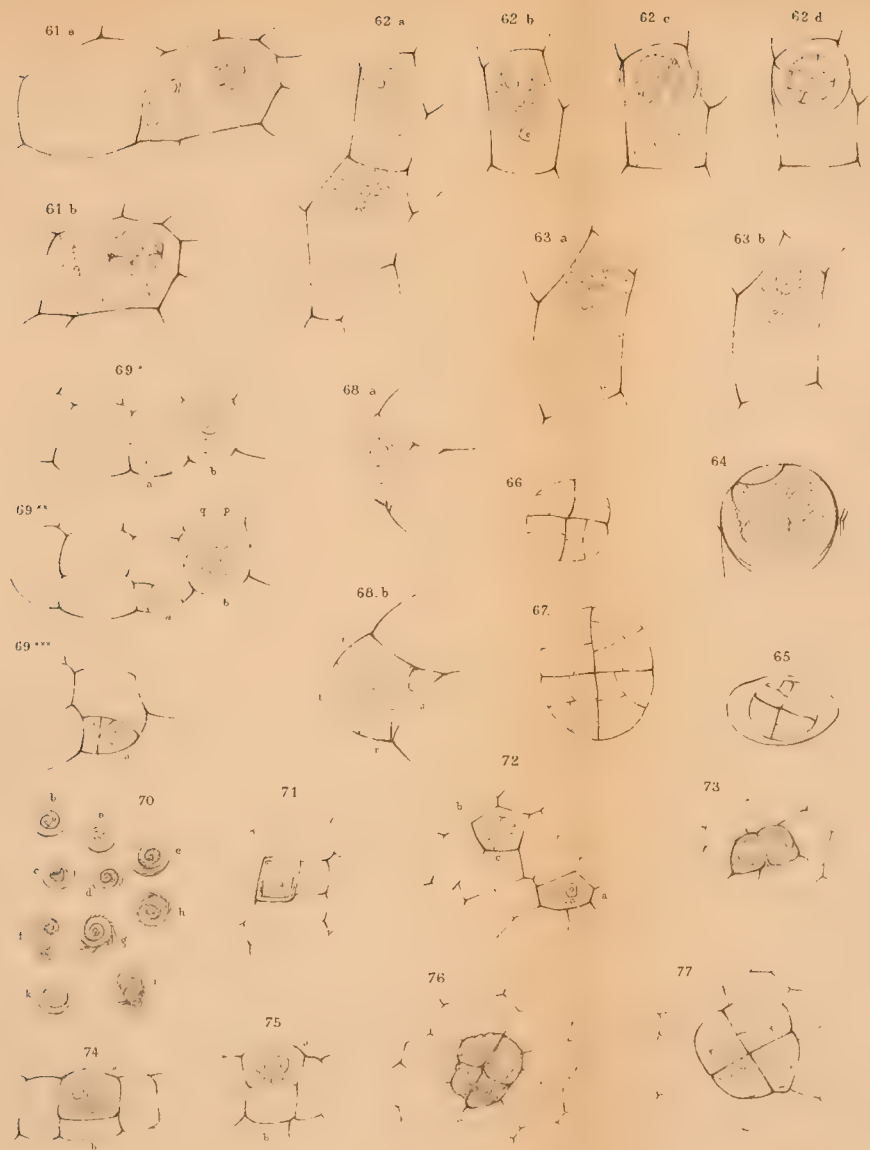
g

k

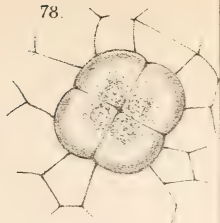


74.





78.

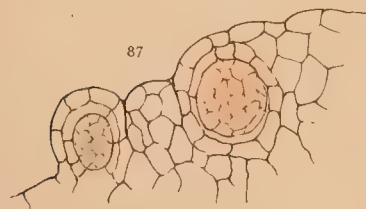
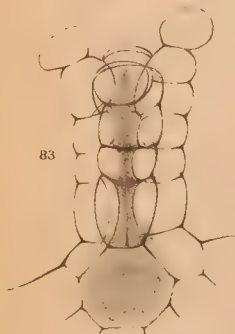
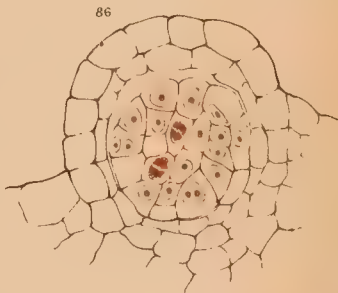
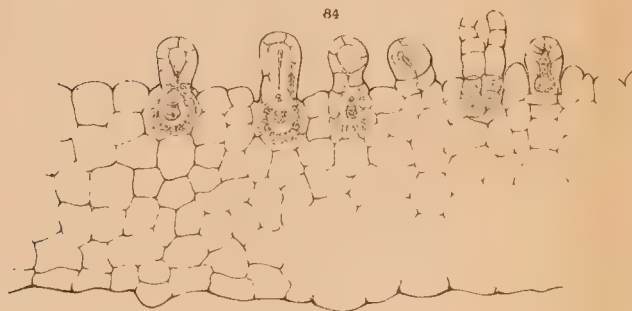
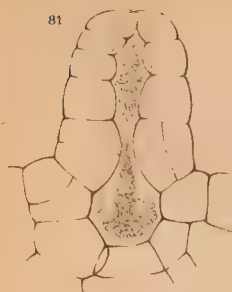
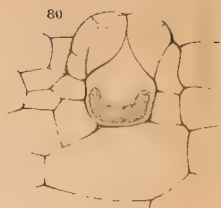


85.



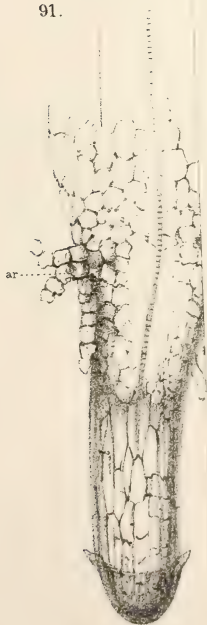
87.







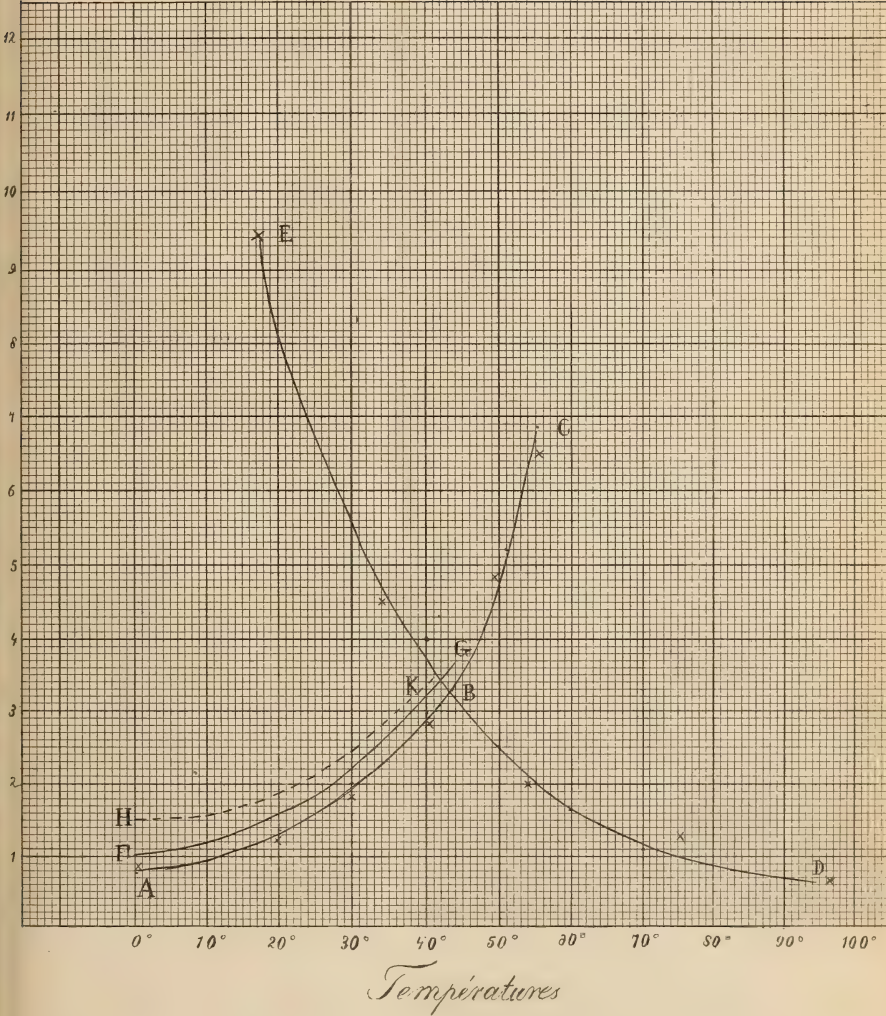
91.

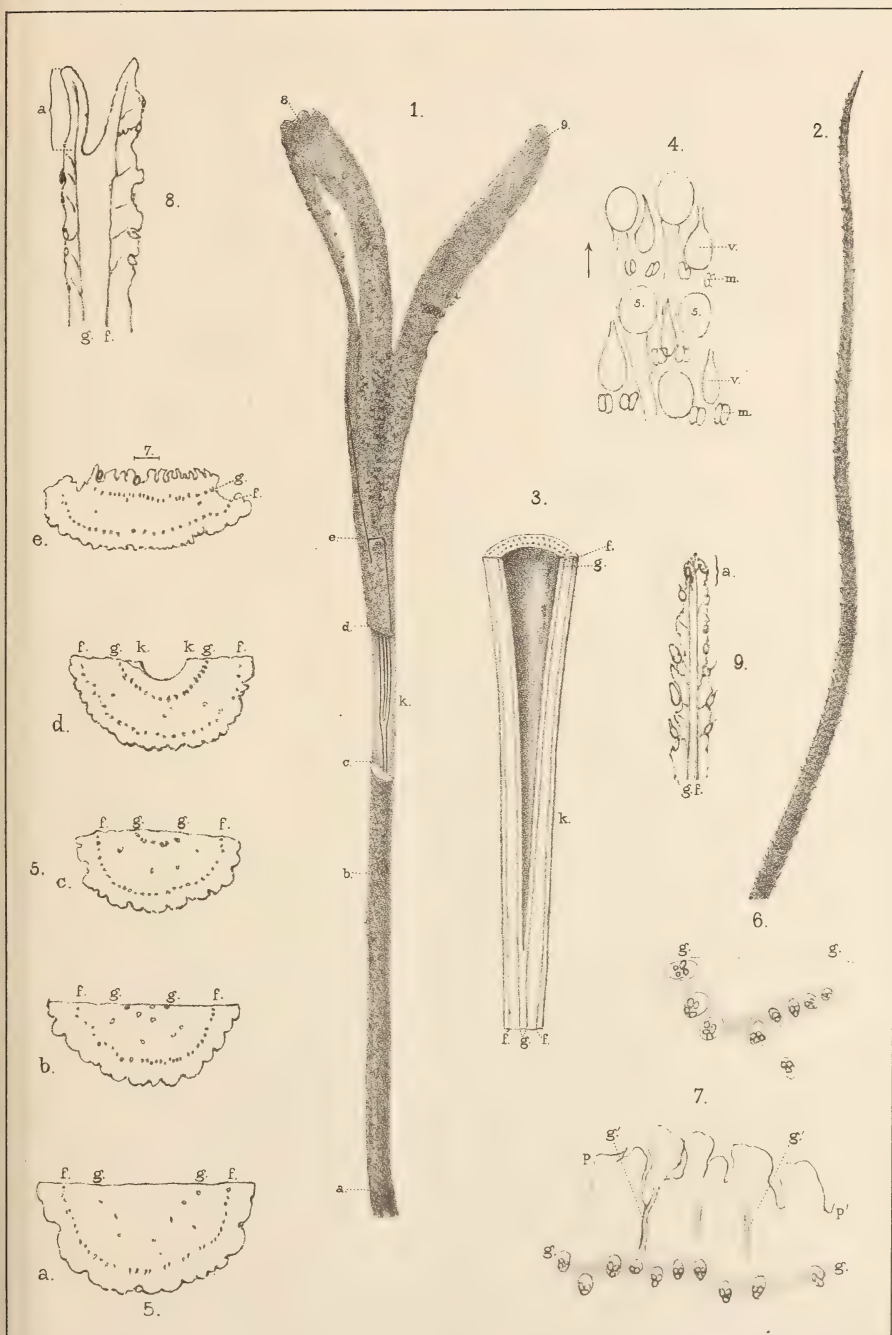






Grammes de NaCl sur 100 parties d'eau dans la solution





> T

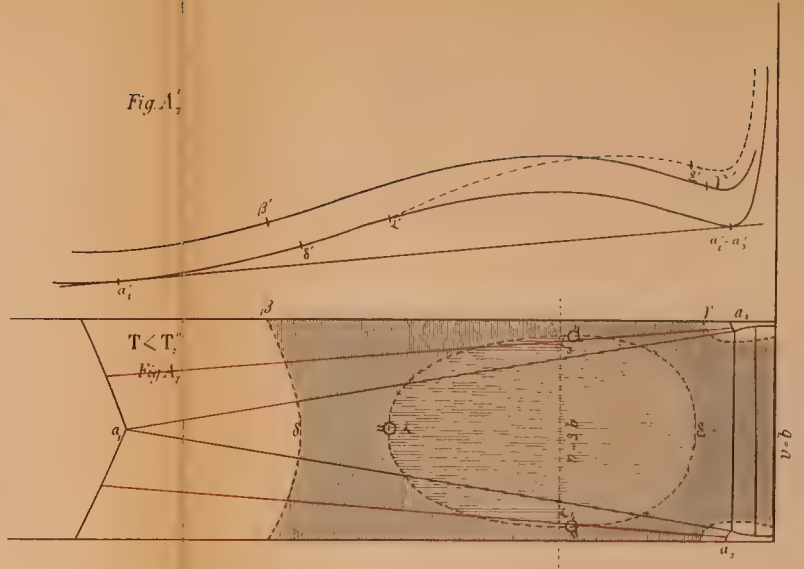
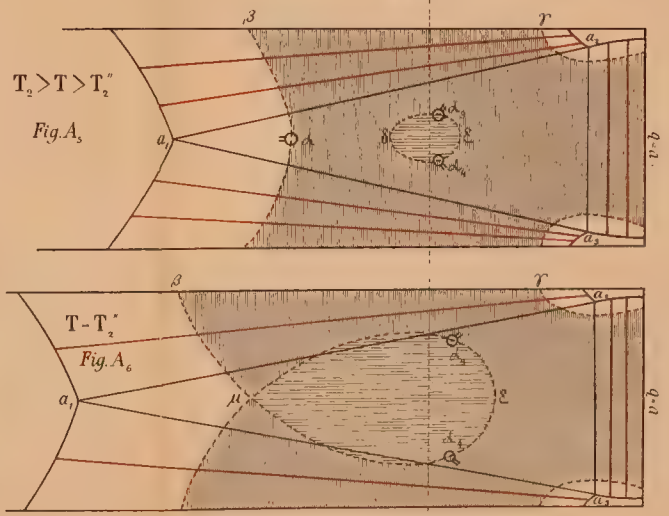
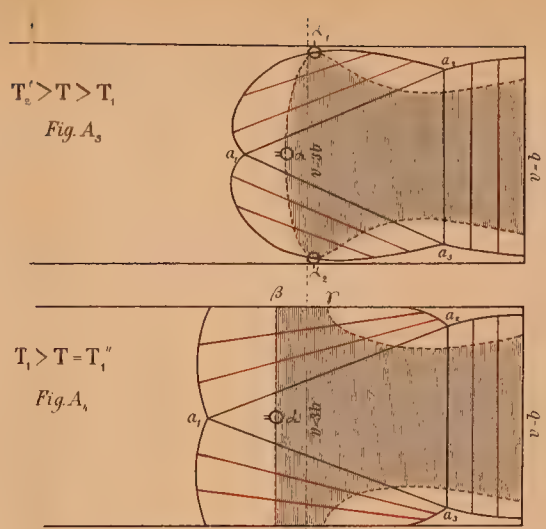
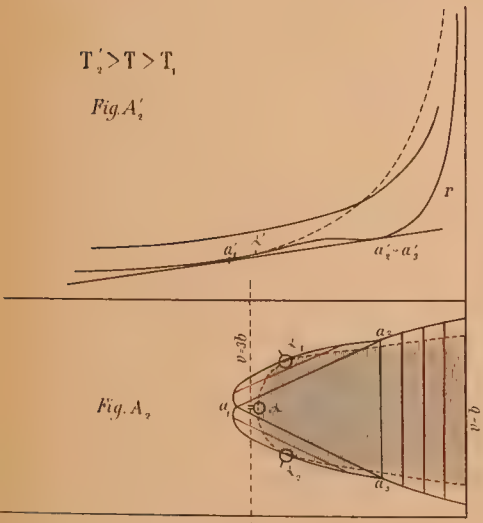
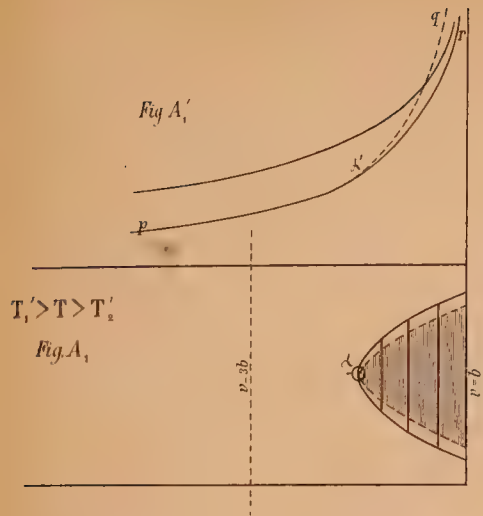
Fig

> T

Fig.

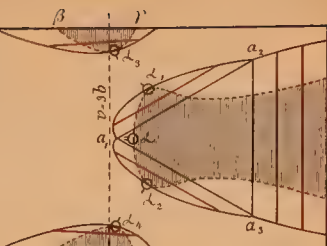
a_1

β

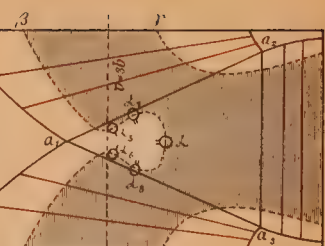


$T_1 = \frac{8a_1}{27 \text{ Mbr}}$ Température critique des substances isolées
 $T_2 = \frac{4a_1(1-x)}{27 \text{ Mbr}}$ Température critique du mélange symétrique.
 $T_1' = \frac{a_1(1-x)}{\text{Mbr}}$ Température d'origine du pli longitudinal.
 $T_2' = \frac{a_1(1-x)}{\text{Mbr}} \left(1\sqrt{\frac{2(1-x)}{5-x}}\right)$ Température d'origine des points de plissement λ_1 et λ_2
 $T_1'' = \frac{a_1(1-x)}{\text{Mbr}} \left(1\sqrt{\frac{1}{2}(1-x)}\right)$ Température de dégénération de la courbe spinodale.
 $T_2'' = \frac{a_1(1-x)}{\text{Mbr}} \left(1\sqrt{\frac{1-x}{1-x}}\right)$ Température du point d'osculation.
 $T_1 > T_2, T_1' > T_2', T_1'' > T_2''$

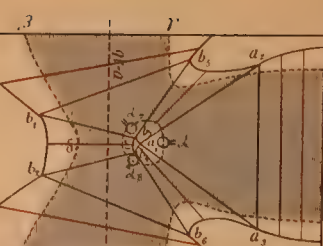
$$T_1' > T > T_1''$$

Fig. B₃

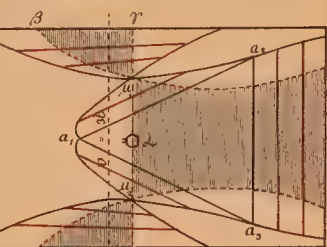
$$T_1'' > T > T_2$$

Fig. C₆

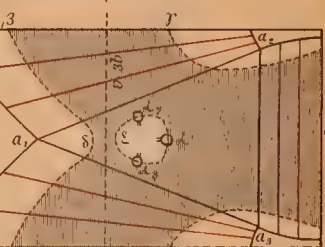
$$T_1'' > T$$

Fig. D₅

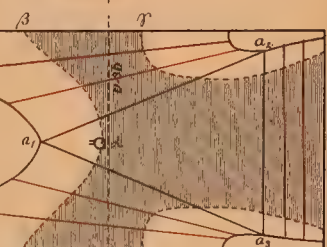
$$T_1' > T - T_1''$$

Fig. B₄

$$T_2 > T > T_2''$$

Fig. C₇

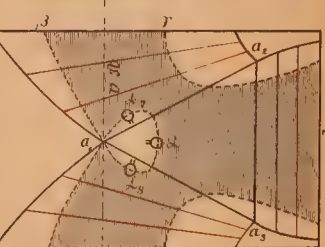
$$T_1'' > T > T_2$$

Fig. B₅

$$T_1' > T - T_2$$

Fig. O''

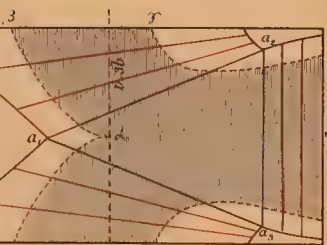
$$x = 0,534 \dots$$



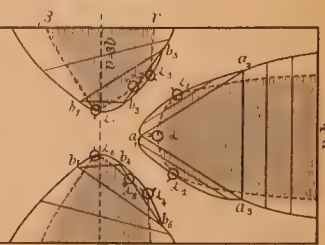
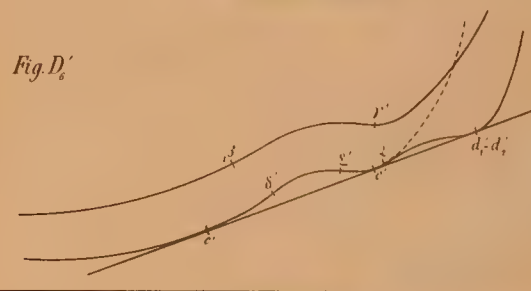
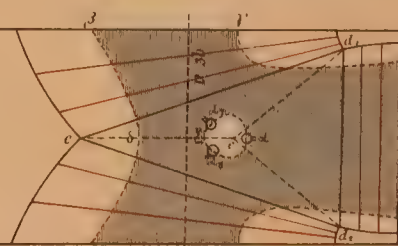
$$T_1'' > T - T_2 - T_2''$$

Fig. O'

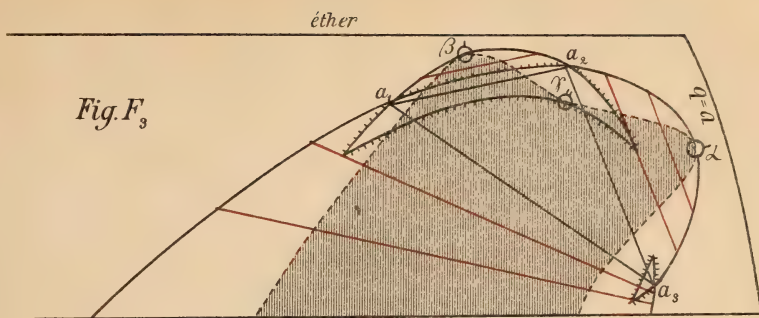
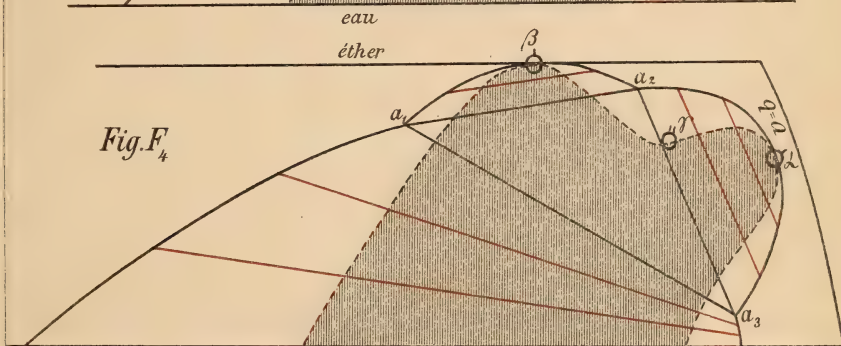
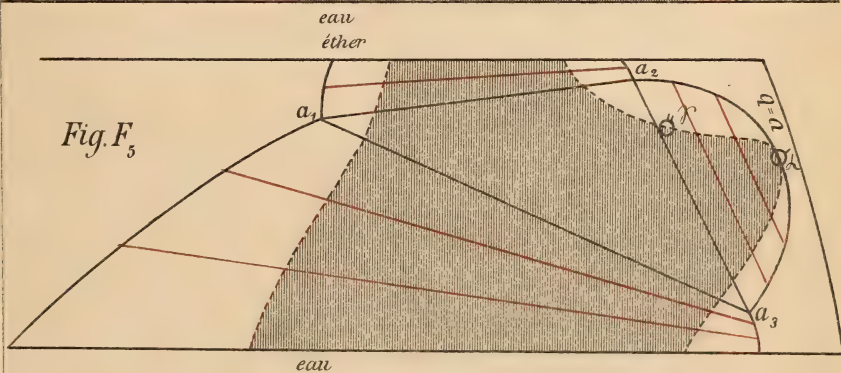
$$x = \frac{5}{13}$$



$$T_1' > T > T_1''$$

Fig. D₄Fig. D₆'Fig. D₆

- $T_1 = \frac{g_{a_1}}{27 \text{ Mbar}}$ Température critique des substances isolées.
 $T_2 = \frac{4g_1(1-x)}{27 \text{ Mbar}}$ Température critique du mélange symétrique.
 $T_1' = \frac{a_1(1-x)}{\text{Mbar}}$ Température d'origine du pli longitudinal.
 $T_2' = \frac{a_2(1-x)}{\text{Mbar}}$ $\left(1 \sqrt{\frac{g(1-x)}{b-x}}\right)$ Température d'origine des points de plissement λ_1 et λ_2 .
 $T_1'' = \frac{a_1(1-x)}{\text{Mbar}}$ $\left(1 \sqrt{\frac{1}{2}(1-x)}\right)$ Température de dégénération de la courbe spinodale.
 $T_2'' = \frac{a_2(1-x)}{\text{Mbar}}$ $\left(1 \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}\right)$ Température du point d'osculation.
 $T_1' > T_2'; T_1' > T_2'; T_1'' > T_2''$

Fig. F₃

 Fig. F₄

 Fig. F₅


$T_1 = \frac{8a_1}{27MbR}$ Température critique des substances isolées.

$T_2 = \frac{4a_1(1-x)}{27MbR}$ Température critique du mélange symétrique.

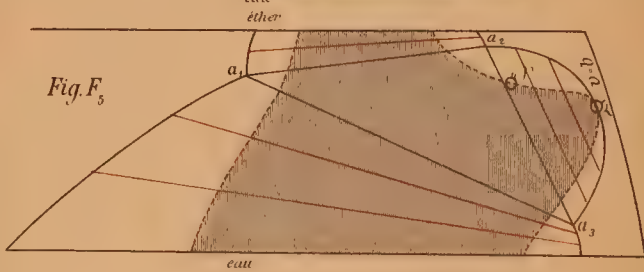
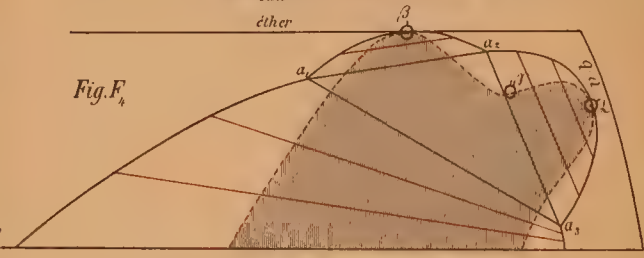
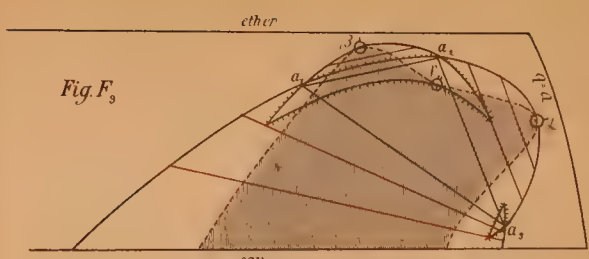
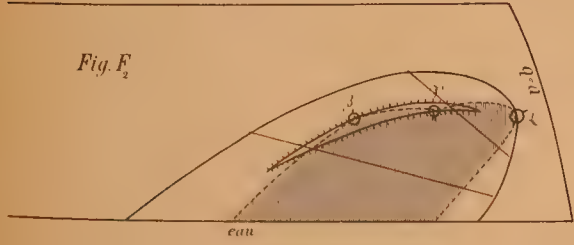
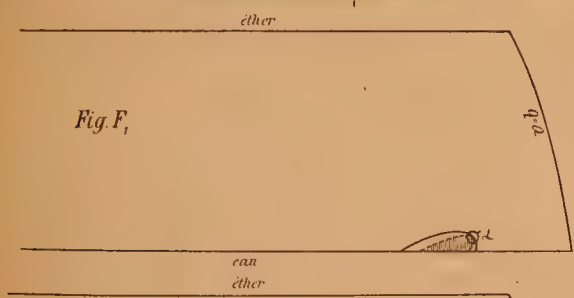
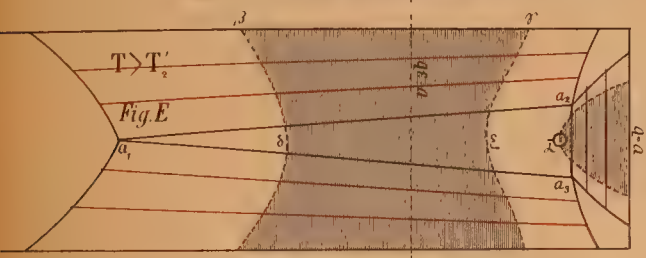
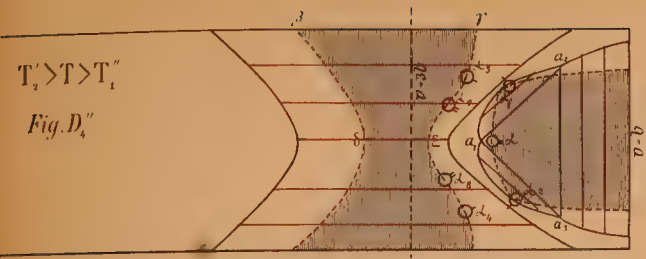
$T'_1 = \frac{a_1(1-x)}{MbR}$ Température d'origine du pli longitudinal.

$T'_2 = \frac{a_1(1-x)}{MbR} \left(1 - \sqrt{\frac{2(1-x)}{5-x}}\right)$ Température d'origine des points de plissement \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2 .

$T''_1 = \frac{a_1(1-x)}{MbR} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}(1-x)}\right)$ Température de dégénération de la courbe spinodale.

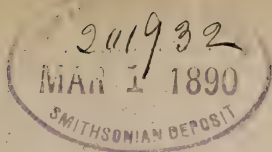
$T''_2 = \frac{a_1(1-x)}{MbR} \left(1 - \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}\right)$ Température du point d'osculation.

$$T_1 > T_2; T'_1 > T'_2; T''_1 > T''_2$$



$T_1 = \frac{9a_2}{27\text{M}\beta\text{R}}$ Température critique des substances isolées.
 $T_2 = \frac{4a_1(1-x)}{27\text{M}\beta\text{R}}$ Température critique du mélange symétrique.
 $T_1' = \frac{a_1(1-x)}{\text{M}\beta\text{R}}$ Température d'origine du pli longitudinal.
 $T_1'' = \frac{a_1(1-x)}{\text{M}\beta\text{R}} \left(1/\sqrt{\frac{9(1-x)}{5-x}}\right)$ Température d'origine des points de plissement λ_1 et λ_2 .
 $T_1''' = \frac{a_1(1-x)}{\text{M}\beta\text{R}} \left(1/\sqrt{\frac{1}{2}(1-x)}\right)$ Température de dégénération de la courbe spinodale.
 $T_2' = \frac{a_1(1-x)}{\text{M}\beta\text{R}} \left(1/\sqrt{\frac{1-x}{1+x}}\right)$ Température du point d'osculation.
 $T_1 > T_3 ; T_1' > T_2' ; T_1'' > T_2''$

TOME XXIV.



1^{re} Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES A HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA

SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. H. D. Buijs Ballot, C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1890.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
SCIENCES
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

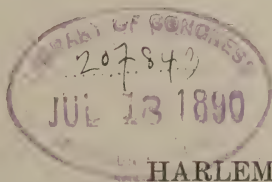
ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.



HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1890.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
SCIENCES
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

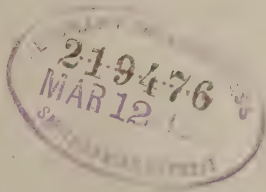
ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.



HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1891.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

QUATRIÈME ET CINQUIÈME LIVRAISONS.

H. W. Bakhuis Roozeboom, Sur les relations entre le sulfate thorique anhydre et ses hydrates, et sur les phénomènes de ralentissement dans l'hydratation et la déshydratation de ce sel.....	Pag. 2
Hugo de Vries, Sur un spadice tubuleux du <i>peperomia maculosa</i>	2
Hugo de Vries, Sur la durée de la vie de quelques graines.....	21
M. W. Beyerinck, Cultures sur gélatine d'algues vertes unicellulaires.....	27
D. J. Korteweg, La théorie générale des plis et la surface ψ de van der Waals dans le cas de symétrie.....	295
M. W. Beyerinck, Sur l'aliment photogène et l'aliment plastique des bactéries lumineuses	369

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

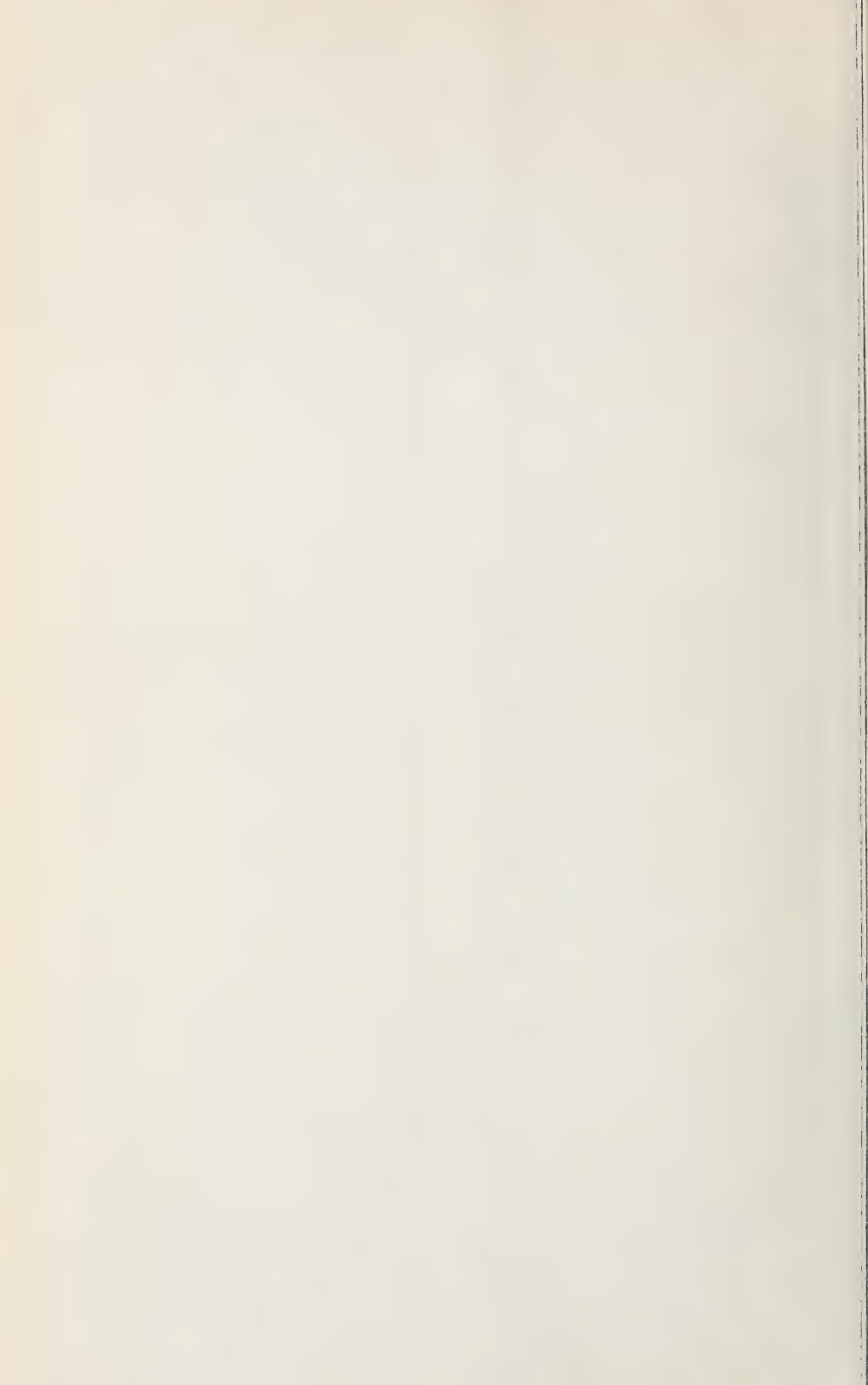
Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à fl. 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections des tomes I à XX (années 1866—1886) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 80 florins (168 francs, 134 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

15 1470



SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES



3 9088 01305 3095